

**JP2003025531A**

**2003-1-29**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開2003-25531 (P2003-25531A)

(43)【公開日】

平成15年1月29日 (2003. 1. 29)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成15年1月29日 (2003. 1. 29)

**Technical**

(54)【発明の名称】

平版印刷版の製版方法、平版印刷方法、平版印刷原版および疎水性ポリマー微粒子

(51)【国際特許分類第7版】

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

521

7/032

【FI】

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

521

7/032

【請求項の数】

8

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003- 25531 (P2003-25531A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*January 29\* (2003.1.29)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*January 29\* (2003.1.29)

(54) [Title of Invention]

**PHOTOENGRAVING METHOD OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE . PLANOGRAPHIC PRINTING METHOD. PLANOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL AND HYDROPHOBIC POLYMER FINE PARTICLE**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

521

7/032

[FI]

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

521

7/032

[Number of Claims]

8

JP2003025531A

2003-1-29

【出願形態】

OL

【全頁数】

30

【テーマコード(参考)】

2H0252H0842H0962H114

【Fターム(参考)】

2H025 AB03 AC08 BH04 CB04 CB07 CB10  
CB13 CB14 CB15 CC20 FA10 2H084 AA14  
AE03 CC05 2H096 AA07 AA08 BA16 BA20  
CA03 EA04 2H114 AA04 AA22 AA24 AB01  
DA53 DA56 DA58 DA60 EA04 GA03 GA05  
GA06 GA09 GA34 GA36 GA38

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2001-214240(P2001-214240)

(22)【出願日】

平成13年7月13日(2001.7.13)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

坂田 格

【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

30

[Theme Code (For Reference)]

2H0252H0842H0962H114

[F Term (For Reference)]

2H025 AB03 AC08 BH04 CB04 CB07 CB10  
CB<SP>13</SP>C B14 CB15 CC20 FA10 2H084  
AA14 AE03 CC05 2H096 AA07 AA08 BA 16 BA 20 CA03  
EA04 2H114 AA04 AA22 AA24 AB01 DA53 DA56 DA58  
DA60 EA04 GA03 GA05 GA06 GA09 GA34 GA36 GA38

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001- 214240 (P2001- 214240)

(22) [Application Date]

Heisei 13\*July 13\* (2001.7.13)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005201

[Name]

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

[Address]

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address

(72) [Inventor]

[Name]

Sakata \*

[Address]

Shizuoka Prefecture Haibara-gun Yoshida-cho Kawashiri  
4000address Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) \*

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】

柳川 泰男

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

複雑なリスフィルムを介した画像露光を必要とせず、湿式現像処理を行わず、インク着肉性が良好でありインクかすれの少ない鮮明な画像部と、汚れの発生が認められない非画像部からなる印刷物を得る。

【解決手段】

親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子と親水性ポリマーとを含む画像形成層が設けられている平版印刷原版を画像状に加熱して疎水性ポリマーの結合を熱分解し、これにより加熱した部分における画像形成層と親水性支持体とを接着する工程、そして、平版印刷原版を水性媒体で処理し、加熱していない部分の画像形成層を除去する工程により平版印刷版を製版して印刷する。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100074675

[Patent Attorney]

[Name]

Yanagawa Yasuo

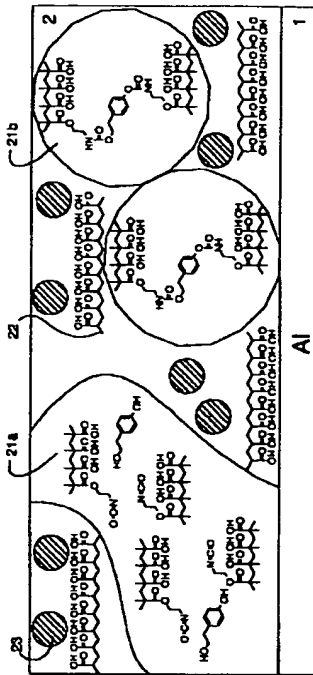
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is through complex resist film it does not need, wet development does not treat the image exposure, ink fixing property is satisfactory and printed matter which consists of the nonimage part where it cannot recognize occurrence of vivid image part and the soiling which do not have ink blur is obtained.

[Means to Solve the Problems]

On hydrophilicity support, heating planographic printing original where image-forming layer which includes the fine particle and hydrophilic polymer which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided to image, it connects hydrophobic polymer, thermal decomposition it treats step, and planographic printing original which image-forming layer and hydrophilicity support in the portion which is heated because of this gluing are done with the aqueous medium, photoengraving doing planographic printing plate with step which removes image-forming layer of portion which it has not heated, it prints.



### Claims

#### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子和親水性ポリマーとを含む画像形成層が設けられている平版印刷原版を画像状に加熱して、疎水性ポリマーの結合を熱分解する工程、そして、平版印刷原版を水性媒体で処理し、加熱していない部分の画像形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

##### 【請求項 2】

画像形成層がさらに光熱変換剤を含み、レーザー光で走査することにより平版印刷原版を画像状に加熱する請求項 1 に記載の製版方法。

##### 【請求項 3】

疎水性ポリマーが架橋構造を有し、熱分解性結合が架橋構造に含まれている請求項 1 に記載の製版方法。

#### [Claim(s)]

##### [Claim 1]

On hydrophilicity support, heating planographic printing original where image-forming layer which includes the fine particle and hydrophilic polymer which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided to image, photoengraving method. of planographic printing plate which consists of step which removes image-forming layer of portion which treats step. and planographic printing original which connection of hydrophobic polymer thermal decomposition are done with aqueous medium, has not heated

##### [Claim 2]

image-forming layer furthermore including photothermal conversion agent, photoengraving method. which is stated in Claim 1 which heats planographic printing original to image by scan doing with laser light

##### [Claim 3]

hydrophobic polymer has crosslinked structure, photoengraving method. which is stated in Claim 1 where thermal degradability connection is included in crosslinked structure

## 【請求項 4】

疎水性ポリマーが、炭化水素主鎖を有する請求項 1 に記載の製版方法。

## 【請求項 5】

熱分解性結合が、ウレタン結合である請求項 1 に記載の製版方法。

## 【請求項 6】

親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子と親水性ポリマーとを含む画像形成層が設けられている平版印刷原版を画像状に加熱して、疎水性ポリマーの結合を熱分解する工程、平版印刷原版を印刷機に装着して印刷機を稼働させ、湿し水、インク、または擦りにより加熱していない部分の画像形成層を除去し、これにより平版印刷版を製版する工程、さらに湿し水と油性インクとを供給し、製版された平版印刷版で印刷する工程からなる平版印刷方法。

## 【請求項 7】

親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子、親水性ポリマーおよび光熱変換剤を含む画像形成層が設けられている平版印刷原版。

## 【請求項 8】

炭化水素主鎖が架橋構造を有し、熱分解性結合が架橋構造に含まれている疎水性ポリマーからなる疎水性ポリマー微粒子。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版の製版方法に関する。

特に本発明は、デジタル信号に基づいたレーザー光の走査露光によって画像を記録し、印刷機により現像できる平版印刷版の製版方法に関する。

## 【0002】

## [Claim 4]

hydrophobic polymer, photoengraving method, which is stated in Claim 1 which possesses the hydrocarbon main chain

## [Claim 5]

thermal degradability connection, photoengraving method, which is stated in Claim 1 which is a urethane bond

## [Claim 6]

On hydrophilicity support, heating planographic printing original where image-forming layer which includes the fine particle and hydrophilic polymer which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided to image, mounting step, planographic printing original which connection of hydrophobic polymer thermal decomposition it does in printing press, working the printing press, it removes image-forming layer of portion which it has not heated with wetting water, ink, or rubbing, Because of this planographic printing method, which consists of step which with the planographic printing plate which step, which planographic printing plate photoengraving is done furthermore supplies wetting water and solvent based ink, photoengraving is done is printed

## [Claim 7]

On hydrophilicity support, planographic printing original, where image-forming layer which includes fine particle, hydrophilic polymer and photothermal conversion agent which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided

## [Claim 8]

hydrocarbon main chain has crosslinked structure, hydrophobic polymer fine particle, which consists of hydrophobic polymer where thermal degradability connection is included in crosslinked structure

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards photoengraving method of planographic printing plate.

Especially this invention records image with scanning light exposure of laser light which is based on digital signal regards photoengraving method of planographic printing plate which can be developed with printing press.

## [0002]

## 【従来の技術】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。

従来の平版印刷版は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた PS 版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。

近年では、コンピュータを用いて画像情報をデジタル情報として電子的に処理し、蓄積して、出力する。

従って、デジタル画像情報に応じた画像形成処理は、レーザ光の様な指向性の高い活性放射線を用いる走査露光により、リスフィルムを介することなく、平版印刷版用原版に対して直接画像形成を行うことが望ましい。

このようにデジタル画像情報からリスフィルムを介せずに印刷版を製版する技術は、コンピュータ・トゥ・プレート(CTP)と呼ばれている。

従来の PS 版による印刷版の製版方法を、コンピュータ・トゥ・プレート(CTP)技術で実施しようとすると、レーザ光の波長領域と感光性樹脂の感光波長領域とが一致しないとの問題がある。

## 【0003】

また、従来の PS 版では、露光の後、非画像部を溶解除去する工程(現像処理)が不可欠である。

さらに、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理した後処理工程も必要であった。

これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来の PS 版の大きな検討課題となっている。

前記のデジタル処理によって製版工程の前半(画像形成処理)が簡素化されても、後半(現像処理)が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不十分である。

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。

環境への配慮からも、湿式の後処理は、簡素化

## [Prior Art]

Generally, planographic printing plate consists of image part of lipophilic which receives ink with printing process and hydrophilic nonimage part which receives the wetting water .

It was normal mask exposure after doing nonimage part by dissolution and removal doing with developer as for conventional planographic printing plate , through resist film to PS plate which provides photosensitive resin layer of lipophilic on hydrophilicity support , photoengraving to do.

Recently, it treats in electronic with image information as digital information making use of computer , compilation does, outputs.

Therefore, as for image formation treatment which responds to digital image information , it is desirable directly to do image formation , without minding resist film with scanning light exposure which uses active radiation where directivity like laser beam is high, vis-a-vis original for planographic printing plate .

this way without passing by resist film from digital image information , photoengraving is done technology which computer \* [tu ] \* plate (CTP ) with is called printing plate .

When with conventional PS plate computer \* [tu ] \* it tries to execute photoengraving method of printing plate , with plate (CTP ) technology, unless wavelength region of laser beam and photosensitive wavelength region of photosensitive resin agree, there is a problem .

## 【0003】

In addition, with conventional PS plate , after exposure, step (development ) which the nonimage part dissolution and removal is done is essential .

Furthermore, also postprocessing step which is treated with dampening liquid where the water wash it does printing plate which development is done, it treats with the rinse liquid which contains boundary surfactant , includes gum arabic and the starch derivative was necessary.

Point that treatment of these additive wet type is essential , has become the examination problem where conventional PS plate is large.

first half (image formation treatment) of photoengraving step simplification being done in aforementioned digital treatment, last half (development ) with troublesome wet treatment . effect is unsatisfactory with the simplification .

Especially recently, it has become concern whose consideration to earth's environment manufacturing industry entirety is large.

simplification it does postprocessing of wet type , even from

するか、乾式処理に変更するか、さらには無処理化することが望ましい。

【0004】

処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷版用原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷版用原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。

すなわち、印刷版用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版用原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

従来の PS 版では、このような要求を満足することは、実質的に不可能であった。

【0005】

特許 2938397 号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷原版が記載されている。

同公報の記載によると、製版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体微粒子を熱により合体(融着)させて画像形成した後、印刷機の版胴上に版を取り付け、湿し水及び/またはインキを供給することにより機上現像できる。

この平版印刷版用原版は感光域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

しかしながら、上記のような高分子重合体粒子を露光によって生じる熱で融着、合体させる画像形成方法では、機上現像をしやすくすると耐刷力が得にくく、耐刷力を高めると機上現像性や、印刷での汚れ難さが劣化するといった、両立させるのが困難な問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、複雑なリスフィルムを介した画像露光を必要とせず、画像を記録する平版

consideration to environment , or modifies in dry treatment or furthermore to untreated it is desirable to convert.

【0004】

You lose treatment step and in one of method , mount original for exposed printing plate in cylinder of printing press , cylinder while turning , by the fact that it supplies wetting water and ink , there is a method which is called on board development which removes nonimage part of the original for printing plate .

original for namely, printing plate after exposing, is mounted that way in the printing press , it is a system which treatment completes in conventional printing process .

Although original for planographic printing plate which is suited for on board development a this way has soluble photosensitive layer in wetting water , and ink solvent furthermore, is developed on printing press which is placed in lighted room is needed that it possesses lighted room handling property which is suited.

With conventional PS plate , as for satisfying request a this way, it was a impossible substantially.

【0005】

planographic printing original which provides photosensitive layer which disperses thermoplasticity hydrophobic polymer fine particle in the hydrophilic binder polymer on hydrophilicity support is stated in patent 2938397 disclosure .

In photoengraving , infrared light laser exposure doing engaged body (melt adhesion ) with statement of same disclosure thermoplasticity hydrophobic polymer fine particle with heat, image formation after doing, you install edition on plate cylinder of printing press , you can develop on board by supplying the wetting water and/or ink .

original for this planographic printing plate has had also handling property with lighted room due to fact that photosensitive region is infrared region .

But, when as description above with image formation method which melt adhesion , engaged body is done, when it makes easy to do on board development, resistance issue power is difficult to obtain at heat which causes polymer particle with exposure, resistance issue power raises, on board developing behavior and dirty difficulty with printing you said that deteriorates, what both achievements it does had difficult problem .

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

objective of this invention , it is through complex resist film image exposure necessity do, is to offer photoengraving

印刷版の製版方法を提供することである。

また、本発明の目的は、画像を記録してから湿式現像処理を行わずに印刷する平版印刷方法を提供することでもある。

さらに本発明の目的は、耐刷性のある平版印刷版を製版することでもある。

さらにまた本発明の目的は、感度および解像度が高い平版印刷原版を提供することでもある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)~(5)の平版印刷版の製版方法、下記(6)の平版印刷方法、下記(7)の平版印刷原版および下記(8)の疎水性ポリマー微粒子を提供する。

(1)親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子と親水性ポリマーとを含む画像形成層が設けられている平版印刷原版を画像状に加熱して、疎水性ポリマーの結合を熱分解する工程、そして、平版印刷原版を水性媒体で処理し、加熱していない部分の画像形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

#### 【0008】

(2)画像形成層がさらに光熱変換剤を含み、レーザー光で走査することにより平版印刷原版を画像状に加熱する(1)に記載の製版方法。

(3)疎水性ポリマーが架橋構造を有し、熱分解性結合が架橋構造に含まれている(1)に記載の製版方法。

(4)疎水性ポリマーが、炭化水素主鎖を有する(1)に記載の製版方法。

(5)熱分解性結合が、ウレタン結合である(1)に記載の製版方法。

#### 【0009】

(6)親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子と親水性ポリマーとを含む画像形成層が設けられている平版印刷原版を画像状に加熱して、疎水性ポリマーの結合を熱分解する工程、平版印刷原版を印刷機に装着して印刷機を稼働させ、湿し水、インク、または擦りにより加熱していない部分の画

method of planographic printing plate which records image .

In addition, after objective of this invention recording image . without treating wet development , it is to offer planographic printing method which is printed.

Furthermore objective of this invention is photoengraving to do planographic printing plate which has durability .

Furthermore and objective of this invention is to offer planographic printing original where the sensitivity and resolution is high.

#### 【0007】

##### [Means to Solve the Problems]

As for this invention, description below (1) - photoengraving method of planographic printing plate of (5). planographic printing method of below-mentioned (6). planographic printing original of below-mentioned (7) and hydrophobic polymer fine particle of the below-mentioned (8) are offered.

On (1) hydrophilicity support , heating planographic printing original where image-forming layer which includes the fine particle and hydrophilic polymer which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided to image , photoengraving method . of planographic printing plate which consists of step which removes image-forming layer of portion which treats step. and planographic printing original which connection of hydrophobic polymer thermal decomposition are done with aqueous medium , has not heated

#### 【0008】

(2) image-forming layer furthermore including photothermal conversion agent , photoengraving method . which is stated in (1) which heats planographic printing original to image by scan doing with laser light

(3) hydrophobic polymer has crosslinked structure , photoengraving method . which is stated in (1) where thermal degradability connection is included in crosslinked structure

(4) hydrophobic polymer , photoengraving method . which is stated in (1) which possesses the hydrocarbon main chain

(5) thermal degradability connection, photoengraving method . which is stated in (1) which is a urethane bond

#### 【0009】

On (6) hydrophilicity support , heating planographic printing original where image-forming layer which includes the fine particle and hydrophilic polymer which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided to image , mounting step. planographic printing original which connection of hydrophobic polymer thermal decomposition it does in printing press . working the



像形成層を除去し、これにより平版印刷版を製版する工程、さらに湿し水と油性インクとを供給し、製版された平版印刷版で印刷する工程からなる平版印刷方法。

## 【0010】

(7)親水性支持体上に、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる微粒子、親水性ポリマーおよび光熱変換剤を含む画像形成層が設けられている平版印刷原版。

(8)炭化水素主鎖が架橋構造を有し、熱分解性結合が架橋構造に含まれている疎水性ポリマーからなる疎水性ポリマー微粒子。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

[平版印刷原版の基本構成]図1は、好ましい平版印刷原版の基本構成を示す断面模式図である。

図1に示す平版印刷原版は、親水性支持体(1)上に、画像形成層(2)が設けられている。

画像形成層(2)は、疎水性ポリマー微粒子(21)、親水性ポリマー(22)および光熱変換剤(23)を含む。

疎水性微粒子(21)は、炭化水素主鎖が架橋構造を有し、熱分解性結合が架橋構造に含まれている疎水性ポリマーからなる。

## 【0012】

[疎水性ポリマー微粒子]疎水性ポリマー微粒子は、熱分解性結合を含む疎水性ポリマーからなる。

疎水性ポリマーは、架橋構造を有していることが好ましい。

熱分解性結合は、主鎖よりも架橋構造に含まれていることが好ましい。

## 【0013】

熱分解性結合の例には、ウレタン結合(-NH-CO-O-)、硫酸エステル結合(-SO<sub>2</sub>-O-)、炭酸エステル結合(-O-CO-O-)、ウレア結合

printing press, it removes image-forming layer of portion which it has not heated with wetting water, ink, or rubbing. Because of this planographic printing method, which consists of step which with the planographic printing plate which step, which planographic printing plate photoengraving is done furthermoresupplies wetting water and solvent based ink, photoengraving is done is printed

## [0010]

On (7) hydrophilicity support, planographic printing original, where image-forming layer which includes fine particle, hydrophilic polymer and photothermal conversion agent which consist of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection is provided

(8) hydrocarbon main chain has crosslinked structure, hydrophobic polymer fine particle, which consists of hydrophobic polymer where thermal degradability connection is included in crosslinked structure

## [0011]

## [Embodiment of the Invention]

[basic constitution of planographic printing original] Figure 1 is cross section schematic diagram which shows basic constitution of desirable planographic printing original.

As for planographic printing original which is shown in Figure 1, on hydrophilicity support (1), the image-forming layer (2) is provided.

image-forming layer (2), hydrophobic polymer fine particle (21), hydrophilic polymer (22) and includes photothermal conversion agent (23).

As for hydrophobicity fine particle (21), hydrocarbon main chain has crosslinked structure, consists of hydrophobic polymer where thermal degradability connection is included in crosslinked structure.

## [0012]

[hydrophobic polymer fine particle] hydrophobic polymer fine particle consists of hydrophobic polymer which includes thermal degradability connection.

As for hydrophobic polymer, it is desirable to have possessed crosslinked structure.

As for thermal degradability connection, it is desirable to be included in crosslinked structure in comparison with main chain.

## [0013]

urethane bond (-NH-CO-O-), sulfate ester bond (-SO<sub>2</sub>-O-), carbonate ester connection (-O-CO-O-), urea bond (-NH-CO-NH-) and the acetal bond (-O-C(-R)-O-)

(-NH-CO-NH-)およびアセタール結合(-O-C(-R)<sub>2</sub>-O-)が含まれる。

ウレタン結合が特に好ましい。

アセタール結合の R は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。

#### 【0014】

疎水性ポリマーの主鎖は、炭化水素(ポリオレフィン)、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。

炭化水素主鎖が特に好ましい。

#### 【0015】

疎水性ポリマーの主鎖は、架橋構造(後述)以外にも置換基を有することができる。

置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノ、リン酸エステル基、シアノ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、-O-R、-CO-R、-NH-R、-N(-R)<sub>2</sub>、-N<sup>+</sup>(-R)<sub>3</sub>、-CO-O-R、-O-CO-R、-CO-NH-R、-NH-CO-R および -P(=O)(-O-R)<sub>2</sub> が含まれる。

上記 R は、それぞれ、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよびリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよい。

主鎖の複数の置換基が結合して、脂肪族環または複素環を形成してもよい。

形成される環は、主鎖とスピロ結合の結合の関係になっていてもよい。

形成される環は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、上記主鎖の置換基に加えて、オキソ(=O)が含まれる。

#### 【0016】

本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基または置換アルキニル基を意味する。

アルキル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキル基の炭素原子数は、1 乃至 40 であることが好ましく、1 乃至 30 であることがより好ましく、1 乃至 20 であることがさらに好ましく、1 乃至

</sub>-O- ) is included in example of thermal degradability connection.

urethane bond especially is desirable.

As for R of acetal bond , hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 6 .

#### [0014]

As for main chain of hydrophobic polymer , hydrocarbon (polyolefin ) , it is desirable to be chosen from polyester , polyamide , polyimide , polyurea , polyurethane , polyether and those combinations.

hydrocarbon main chain especially is desirable.

#### [0015]

To possess substituent in addition to crosslinked structure (Later description) it is possible the main chain of hydrophobic polymer .

halogen atom (F, Cl, Br, I ), hydroxyl , carboxyl , sulfo , sulfuric acid ester group , phosphono , phosphate ester group , cyano , aliphatic group , aromatic group , heterocyclic group . -O-R, -CO-R, -NH-R, -N (-R ) <sub>2 </sub>, -N<sup>+</sup> (-R ) <sub>3 </sub>, -CO-O-R, -O-CO-R, -CO-NH-R, -NH-CO-R and -P ( =O ) (-O-R ) <sub>2 </sub> is included in example of substituent .

Above-mentioned R, respectively, is aliphatic group , aromatic group or heterocyclic group .

carboxyl , sulfo , sulfuric acid ester group , phosphono and phosphate ester group , hydrogen atom having done has been allowed to have become state of salt dissociated also.

substituent of plural of main chain connecting, it is possible to form aliphatic ring or heterocycle .

Ring which is formed has been allowed to have become relationship of connection of main chain and spiro connection.

As for ring which is formed, optionally substituted .

oxo ( =O ) is included in example of substituent , in addition to substituent of above-mentioned main chain .

#### [0016]

In this specification , aliphatic group means alkyl group , substituted alkyl group , alkenyl group , substituted alkenyl group , alkynyl group or substituted alkynyl group .

alkyl group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of alkyl group , it is desirable to be 1 to 40, it is more desirable to be 1 to 30, furthermore it is desirable to be 1 to 20 , furthermore and it is desirable to be

15 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 12 であることが最も好ましい。

置換アルキル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。

置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノ、リン酸エステル基、シアノ、芳香族基、複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-N^+(-R)_3$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-NH-CO-R$  および  $-P(=O)(-O-R)_2$  が含まれる。

上記 R は、それぞれ、脂肪族基、芳香族または複素環基である。

カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよびリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよい。

#### 【0017】

アルケニル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルケニル基の炭素原子数は、2 乃至 40 であることが好ましく、2 乃至 30 であることがより好ましく、2 乃至 20 であることがさらに好ましく、2 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、2 乃至 12 であることが最も好ましい。

置換アルケニル基のアルケニル部分は、アルケニル基と同様である。

置換アルケニル基の置換基は、置換アルキル基の置換基と同様である。

アルキニル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキニル基の炭素原子数は、2 乃至 40 であることが好ましく、2 乃至 30 であることがより好ましく、2 乃至 20 であることがさらに好ましく、2 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、2 乃至 12 であることが最も好ましい。

置換アルキニル基のアルキニル部分は、アルキニル基と同様である。

置換アルケニル基の置換基は、置換アルキル基の置換基と同様である。

#### 【0018】

本明細書において、芳香族基は、アリール基または置換アリール基を意味する。

アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることがさらに好ましい。

1 to 15, it is most desirable to be 1 to 12 .

alkyl portion of substituted alkyl group is similar to alkyl group .

halogen atom (F, Cl, Br, I), hydroxyl, carboxyl, sulfo, sulfuric acid ester group, phosphono, phosphate ester group, cyano, aromatic group, heterocyclic group,  $-O-R$ ,  $-CO-R$ ,  $-NH-R$ ,  $-N(-R)_2$ ,  $-N^{sup}+(-R)_3$ ,  $-CO-O-R$ ,  $-O-CO-R$ ,  $-CO-NH-R$ ,  $-NH-CO-R$  and  $-P(=O)(-O-R)_2$  is included in example of substituent of substituted alkyl group .

Above-mentioned R, respectively, is aliphatic group, aromatic group or heterocyclic group .

carboxyl, sulfo, sulfuric acid ester group, phosphono and phosphate ester group, hydrogen atom having done has been allowed to have become state of salt dissociated also.

#### 【0017】

alkenyl group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of alkenyl group, it is desirable to be 2 to 40, it is more desirable to be 2 to 30, furthermore it is desirable to be 2 to 20, furthermore and it is desirable to be 2 to 15, it is most desirable to be 2 to 12.

alkenyl portion of substituted alkenyl group is similar to alkenyl group .

substituent of substituted alkenyl group is similar to substituent of substituted alkyl group .

alkynyl group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of alkynyl group, it is desirable to be 2 to 40, it is more desirable to be 2 to 30, furthermore it is desirable to be 2 to 20, furthermore and it is desirable to be 2 to 15, it is most desirable to be 2 to 12.

alkynyl portion of substituted alkynyl group is similar to alkynyl group .

substituent of substituted alkenyl group is similar to substituent of substituted alkyl group .

#### 【0018】

In this specification, aromatic group means aryl group or substituted aryl group .

As for aryl group, it is desirable to be a phenyl or a naphthyl, furthermore it is desirable to be a phenyl .

い。

置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。

置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノ、リン酸エステル基、シアノ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-N^+(-R)_3$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-NH-CO-R$  および  $-P(=O)(-O-R)_2$  が含まれる。

上記 R は、それぞれ、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよびリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよい。

本明細書において、複素環基は、無置換複素環基または置換複素環基を意味する。

複素環は、3員環乃至7員環であることが好ましい。

複素環の例には、オキシラン環およびピリジン環が含まれる。

置換複素環の置換基は、置換アリール基の置換基と同様である。

【0019】

架橋構造は、前述したように熱分解結合を含むことが好ましい。

疎水性ポリマーは、熱分解結合を含む架橋構造に加えて、熱分解結合を含まない架橋構造を有していてもよい。

疎水性ポリマーは、下記(I)または(II)で表される繰り返し単位を、熱分解結合を含む架橋構造として有することが好ましい。

【0020】

【化 1】

aryl portion of substituted aryl group is similar to aryl group .

halogen atom (F, Cl, Br, I), hydroxyl, carboxyl, sulfo, sulfuric acid ester group, phosphono, phosphate ester group, cyano, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group,  $-O-R$ ,  $-CO-R$ ,  $-NH-R$ ,  $-N(-R)_2$ ,  $-N^{+}(-R)_3$ ,  $-CO-O-R$ ,  $-O-CO-R$ ,  $-CO-NH-R$ ,  $-NH-CO-R$  and  $-P(=O)(-O-R)_2$  is included in example of substituent of substituted aryl group .

Above-mentioned R, respectively, is aliphatic group, aromatic group or heterocyclic group .

carboxyl, sulfo, sulfuric acid ester group, phosphono and phosphate ester group, hydrogen atom having done has been allowed to have become state of salt dissociated also.

In this specification, heterocyclic group means unsubstituted heterocyclic group or substitution heterocyclic group .

As for heterocycle, 3-member ring to 7-member ring it is desirable to be.

oxirane ring and pyridine ring are included in example of heterocycle .

substituent of substitution heterocycle is similar to substituent of the substituted aryl group .

【0019】

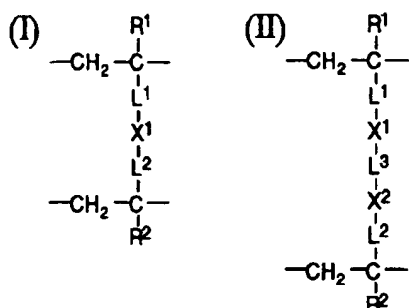
As for crosslinked structure, as mentioned earlier, it is desirable to include thermal decomposition connection.

hydrophobic polymer has been allowed to have possessed crosslinked structure which does not include thermal decomposition connection in addition to crosslinked structure which includes thermal decomposition connection.

As for hydrophobic polymer, it is desirable to possess repeat unit which is displayed with below-mentioned (I) or (II), as crosslinked structure which includes thermal decomposition connection.

【0020】

[Chemical Formula 1]



[0021]

式(I)および(II)において、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 10 のアルキル基である。

$R^1$  および  $R^2$  は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチルであることが最も好ましい。

[0022]

式(I)および(II)において、 $L^1$ 、 $L^2$  および  $L^3$  は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基である。

単結合よりも二価の連結基の方が好ましい。

二価の連結基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}-$  ( $R$  は、水素原子、脂肪族基または芳香族基)、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。

上記アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 12 であることが好ましく、1 乃至 8 であることがさらに好ましく、1 乃至 6 であることが最も好ましい。

アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

上記アリーレン基は、フェニレンまたはナフチレンであることが好ましく、フェニレンであることがさらに好ましく、p-フェニレンであることが最も好ましい。

アリーレン基は、置換基を有していてもよい。

アリーレン基の置換基は、前述した置換アリーレン基の置換基と同様である。

以下に、二価の連結基の例を示す。

$R$  は水素原子、脂肪族基または芳香族基であ

[0021]

In Formula (I) and (II), as for  $R^{<sup>1</sup>}$  and  $R^{<sup>2</sup>}$ , in the respective independence, hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 10.

As for  $R^{<sup>1</sup>}$  and  $R^{<sup>2</sup>}$ , it is desirable for hydrogen atom or the number of carbon atoms to be alkyl group of 1 to 6, furthermore it is desirable for the hydrogen atom or number of carbon atoms to be alkyl group of 1 to 3, it is most desirable to be a hydrogen atom or a methyl.

[0022]

In Formula (I) and (II),  $L^{<sup>1</sup>}$ ,  $L^{<sup>2</sup>}$  and  $L^{<sup>3</sup>}$ , in respective independence, are connecting group of single bond or divalent.

connecting group of divalent is more desirable in comparison with single bond.

As for connecting group of divalent,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}-$  (As for  $R$ , hydrogen atom, aliphatic group or aromatic group), it is desirable to be chosen from  $-\text{SO}_2-$ , alkylene group, arylene group and those combinations.

As for number of carbon atoms of above-mentioned alkylene group, it is desirable to be 1 to 12, furthermore it is desirable to be 1 to 8, it is most desirable to be 1 to 6.

alkylene group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure.

As for above-mentioned arylene group, it is desirable to be a phenylene or a naphthylene, furthermore it is desirable to be a phenylene, it is most desirable to be a p-phenylene.

As for arylene group, optionally substituted.

substituent of arylene group is similar to substituent of substituted aryl group which is mentioned earlier.

Below, example of connecting group of divalent is shown.

As for  $R$  with hydrogen atom, aliphatic group or aromatic

り、AL はアルキレン基であり、AR はアリーレン基である。

## 【0023】

L-1:-CO-O-AL-

L-2:-AR-

L-3:-CO-O-CR=N-

L-4:-CO-O-AL-O-CO-AL-CR=N-

L-5:-CO-NH-AL-

L-6:-CO-O-AL-O-AL-

L-11:-N=CR-CR=N-

L-12:-AL-CR=N-

L-13:-N=CR-AL-CR=N-

L-14:-AL-AR-

L-15:-AR-SO<sub>2</sub>-AR-

L-16:-AR-AL-AR-

L-17:-AR-O-AR-

L-18:-AR-S-AR-

L-19:-AR-AR-

L-20:-AL-

## 【0024】

式(I)および(II)の L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> は、L-1~L-6 から選ばれる(左側が主鎖に結合し、右側が熱分解性結合に結合する)ことが好ましい。

式(II)の L<sup>3</sup> は、L-11~L-20 から選ばれることが好ましい。

## 【0025】

式(I)および(II)において、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、熱分解性結合である。

熱分解性結合の例には、ウレタン結合(-NH-CO-O-)、硫酸エステル結合(-SO<sub>2</sub>-O-)、炭酸エステル結合(-O-CO-O-)、ウレア結合(-NH-CO-NH-)およびアセタール結合(-O-C(-R)<sub>2</sub>-O-)が含まれる。

ウレタン結合が特に好ましい。

アセタール結合の R は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。

以下に、熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位の例を示す。

group, as for AL with alkylene group, as for AR it is a arylene group.

## 【0023】

L-1:-CO-O-AL-

L-2:-AR-

L-3:-CO-O-CR=N-

L-4:-CO-O-AL-O-CO-AL-CR=N-

L-5:-CO-NH-AL-

L-6:-CO-O-AL-O-AL-

L-11:-N=CR-CR=N-

L-12:-AL-CR=N-

L-13:-N=CR-AL-CR=N-

L-14:-AL-AR-

L-15:-AR-SO<sub>2</sub>-AR-

L-16:-AR-AL-AR-

L-17:-AR-O-AR-

L-18:-AR-S-AR-

L-19:-AR-AR-

L-20:-AL-

## 【0024】

As for L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> of Formula (I) and (II), (left side connects to main chain, right side connects to thermal degradability connection) thing which is chosen from L-1~L-6 is desirable.

As for L<sup>3</sup> of Formula (II), it is desirable to be chosen from L-11~L-20.

## 【0025】

In Formula (I) and (II), X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup>, in respective independence, are thermal degradability connection.

urethane bond (-NH-CO-O-), sulfate ester bond (-SO<sub>2</sub>-O-), carbonate ester connection (-O-CO-O-), urea bond (-NH-CO-NH-) and the acetal bond (-O-C(-R)<sub>2</sub>-O-) is included in example of thermal degradability connection.

urethane bond especially is desirable.

As for R of acetal bond, hydrogen atom or number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 6.

Below, example of repeat unit which possesses crosslinked structure which includes thermal degradability connection is

る繰り返し単位の例を示す。

以下の例では、熱分解反応も表示する。

shown.

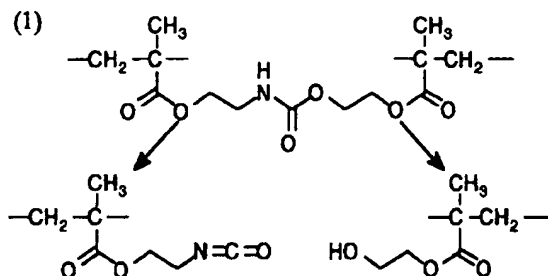
With example below, it indicates also thermal decomposition reaction .

【0026】

[0026]

【化 2】

[Chemical Formula 2]

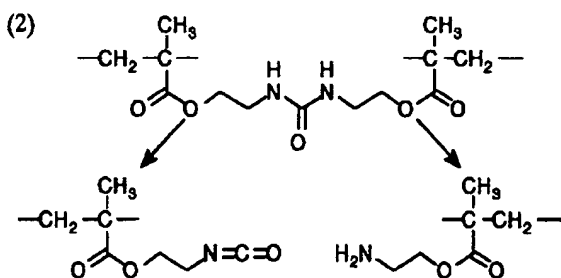


【0027】

[0027]

【化 3】

[Chemical Formula 3]

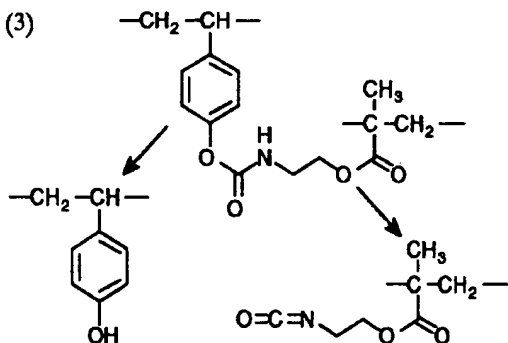


【0028】

[0028]

【化 4】

[Chemical Formula 4]



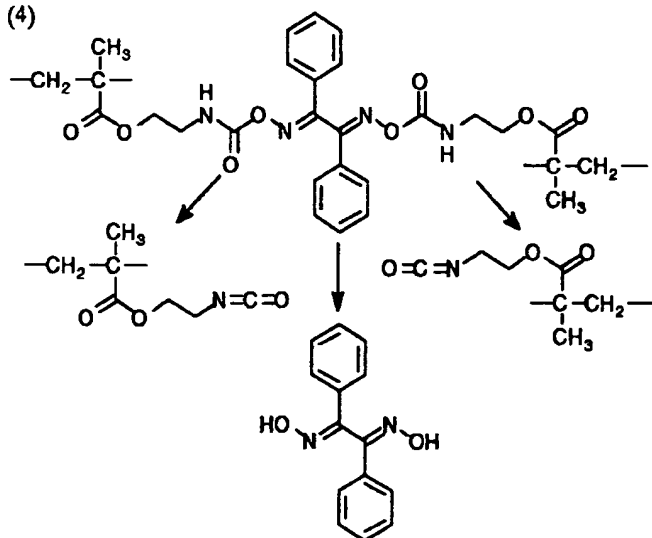
【0029】

[0029]

【化 5】

[Chemical Formula 5]

(4)



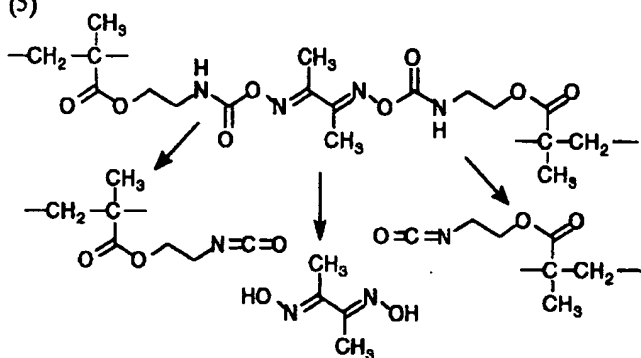
[0030]

[化 6]

[0030]

[Chemical Formula 6]

(5)



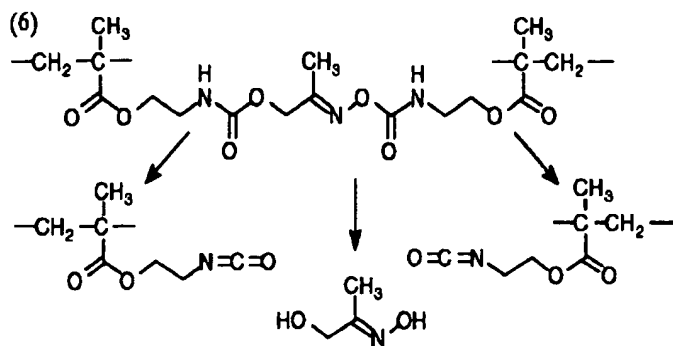
[0031]

[化 7]

[0031]

[Chemical Formula 7]



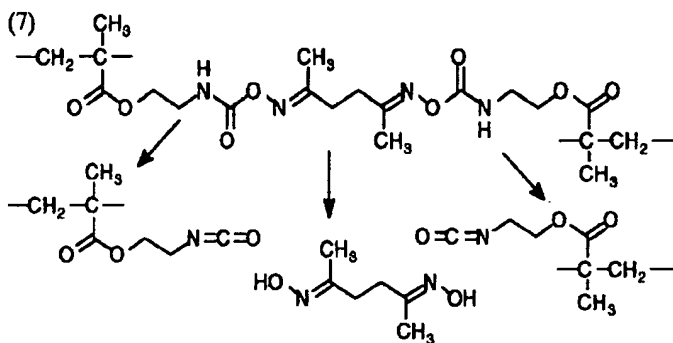


[0032]

[0032]

[化 8]

[Chemical Formula 8]

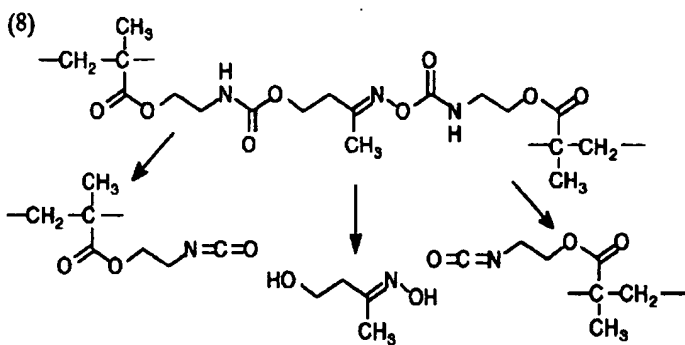


[0033]

[0033]

[化 9]

[Chemical Formula 9]

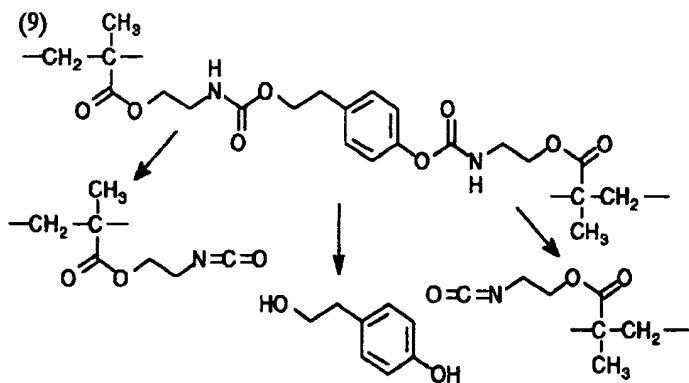


[0034]

[0034]

[化 10]

[Chemical Formula 10]

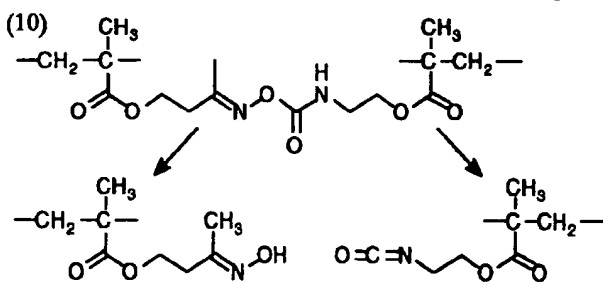


[0035]

[0035]

[化 11]

[Chemical Formula 11]

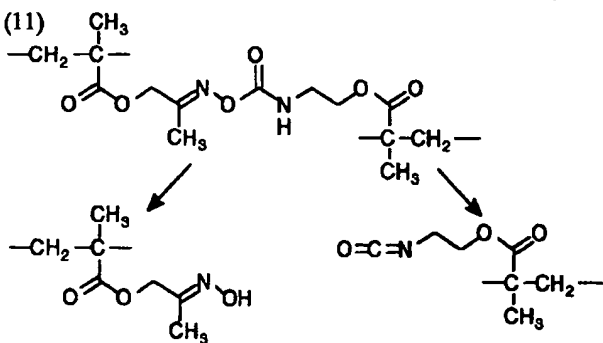


[0036]

[0036]

[化 12]

[Chemical Formula 12]

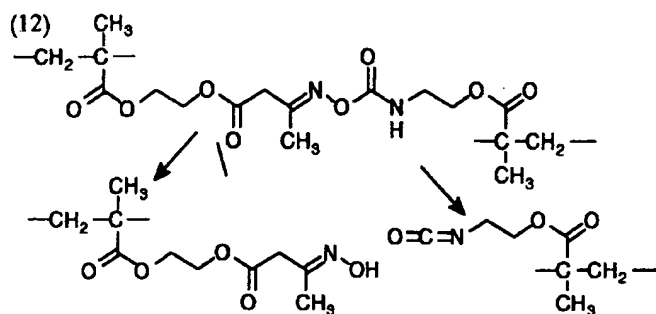


[0037]

[0037]

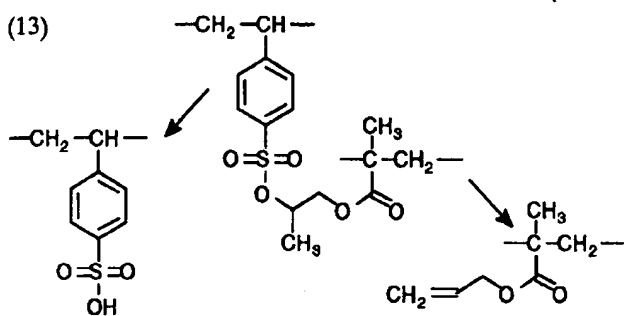
[化 13]

[Chemical Formula 13]

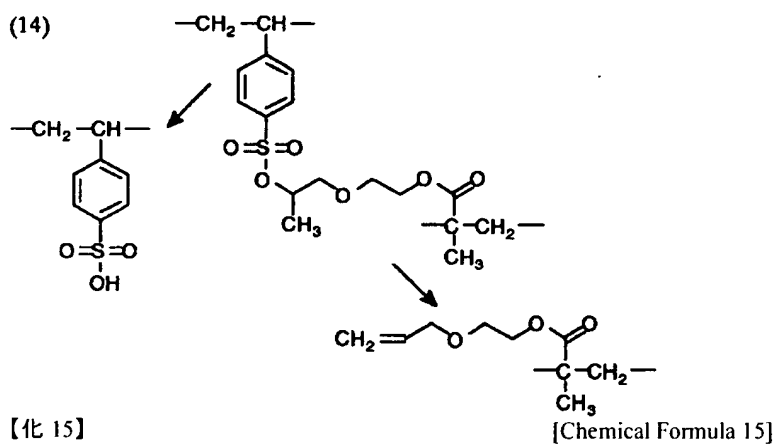


[0038]

[Chemical Formula 14]



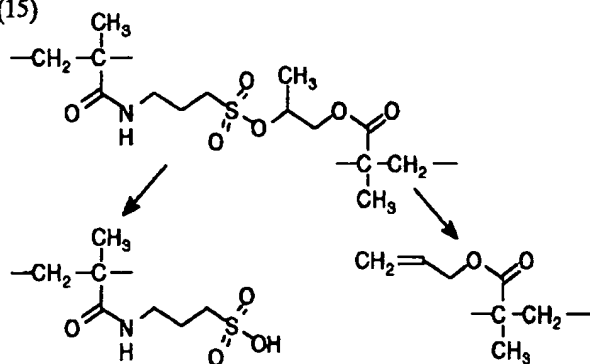
[0039]



[0040]

[Chemical Formula 16]

(15)



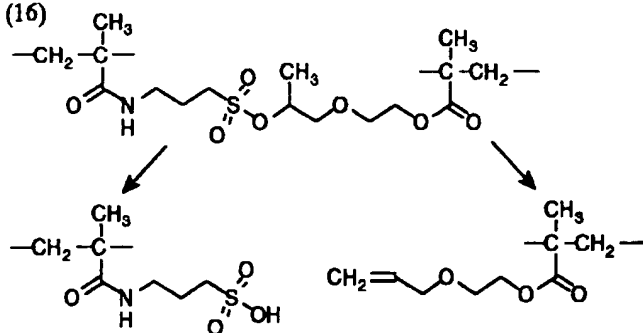
[0041]

[0041]

[化 17]

[Chemical Formula 17]

(16)



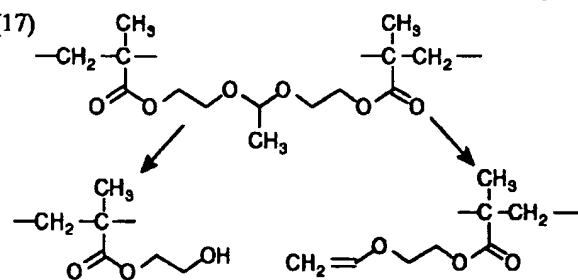
[0042]

[0042]

[化 18]

[Chemical Formula 18]

(17)

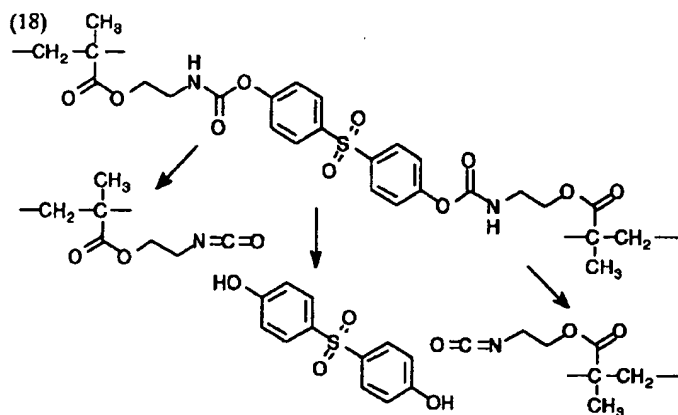


[0043]

[0043]

[化 19]

[Chemical Formula 19]

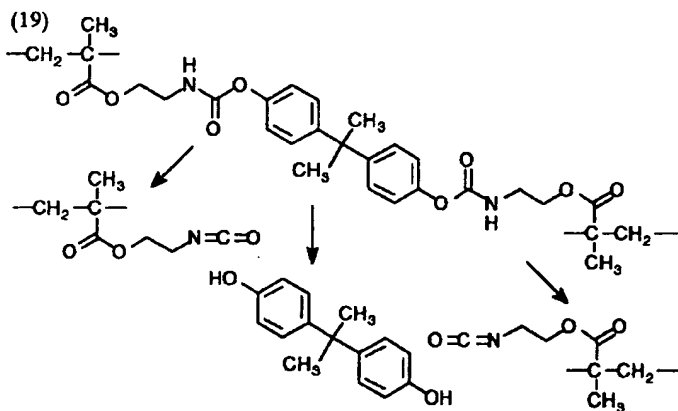


[0044]

[0044]

[化 20]

[Chemical Formula 20]

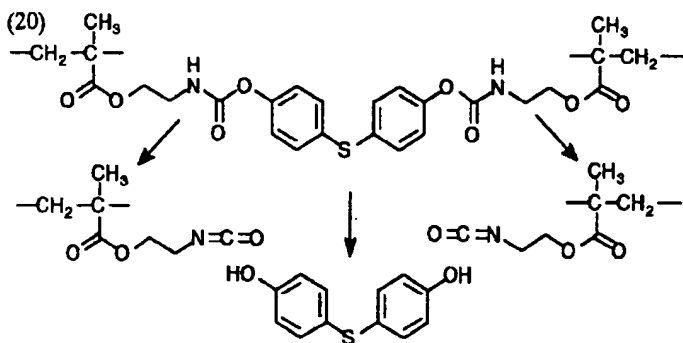


[0045]

[0045]

[化 21]

[Chemical Formula 21]

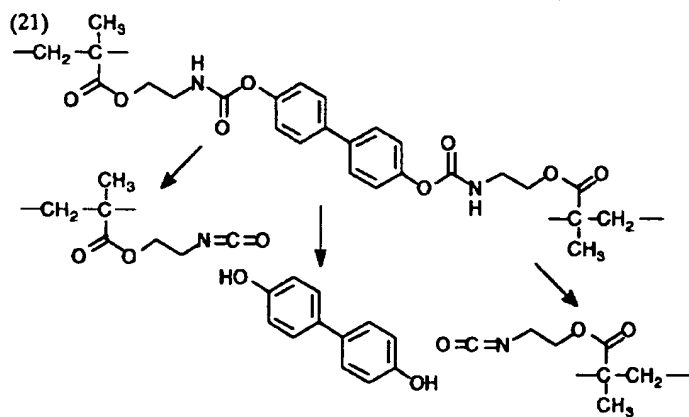


[0046]

[0046]

【化 22】

[Chemical Formula 22]

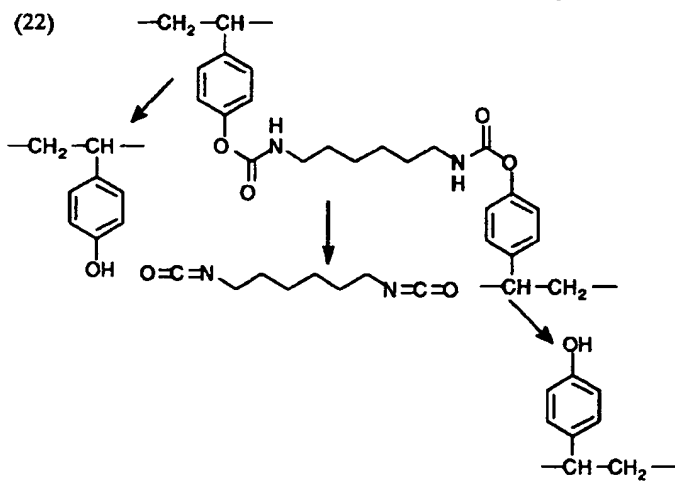


【0047】

[0047]

【化 23】

[Chemical Formula 23]

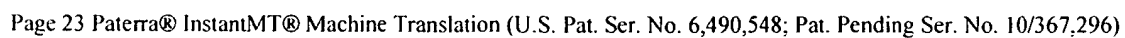
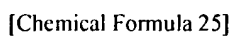


【0048】

[0048]

【化 24】

[Chemical Formula 24]



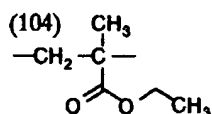
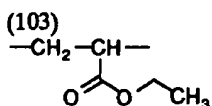
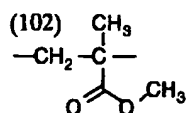
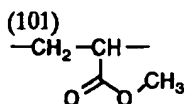
【0051】

疎水性ポリマーは、熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位に加えて、熱分解性結合を含まない繰り返し単位を有することが好ましい。

以下に、熱分解性結合を含まない繰り返し単位の例を示す。

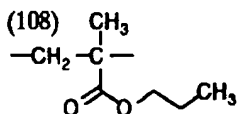
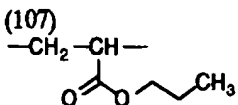
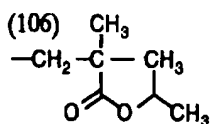
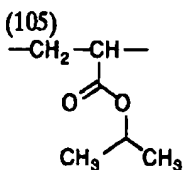
【0052】

【化 27】



【0053】

【化 28】



【0054】

【化 29】

[0051]

As for hydrophobic polymer, it is desirable to possess repeat unit which does not include thermal degradability connection in addition to repeat unit which possesses the crosslinked structure which includes thermal degradability connection.

Below, example of repeat unit which does not include thermal degradability connection is shown.

[0052]

[Chemical Formula 27]

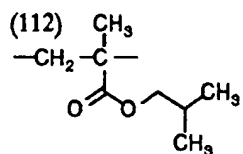
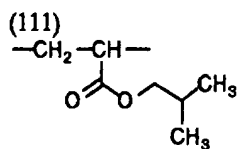
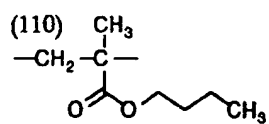
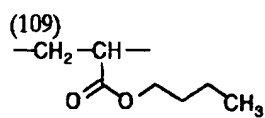
[0053]

[Chemical Formula 28]

[0054]

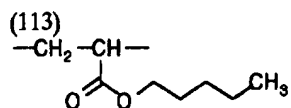
[Chemical Formula 29]





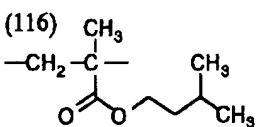
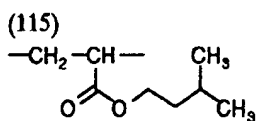
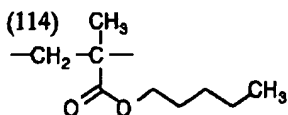
[0055]

[化 30]



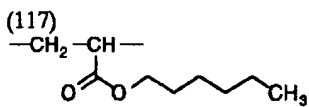
[0055]

[Chemical Formula 30]



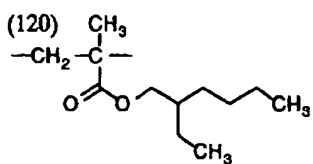
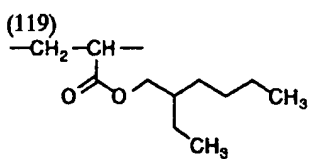
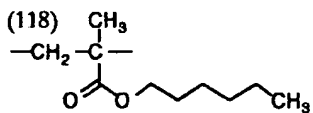
[0056]

[化 31]



[0056]

[Chemical Formula 31]

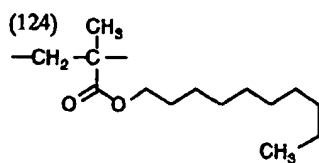
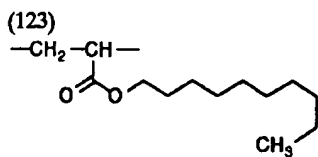
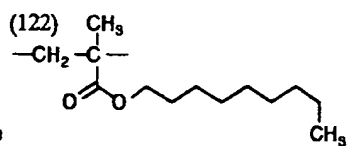
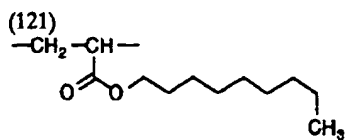


[0057]

[化 32]

[0057]

[Chemical Formula 32]

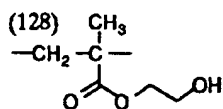
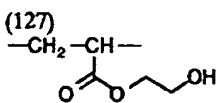
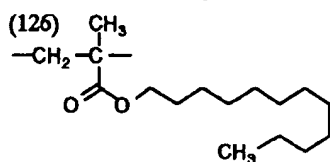
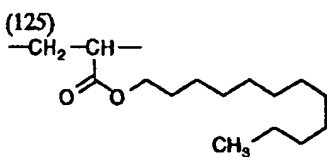


[0058]

[0058]

【化 33】

[Chemical Formula 33]

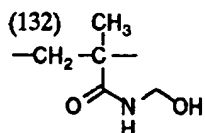
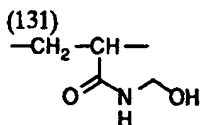
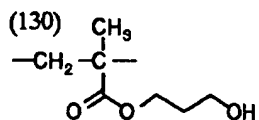
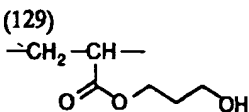


[0059]

[0059]

【化 34】

[Chemical Formula 34]

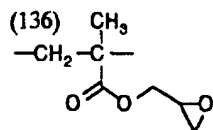
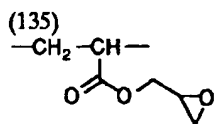
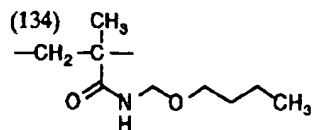
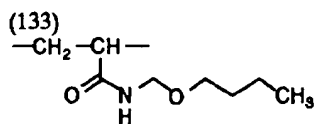


[0060]

[0060]

【化 35】

[Chemical Formula 35]

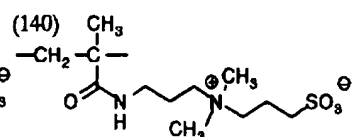
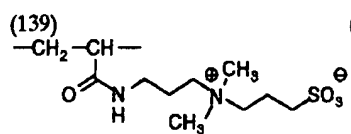
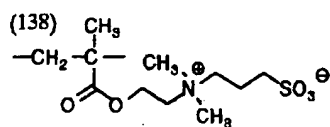
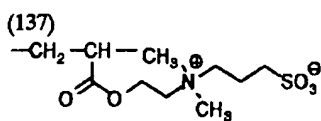


[0061]

[0061]

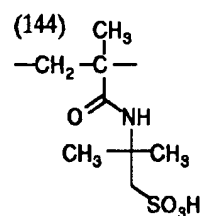
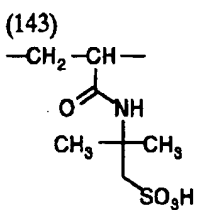
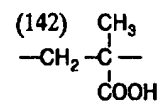
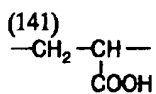
[化 36]

[Chemical Formula 36]



[0062]

[0062]



[化 37]

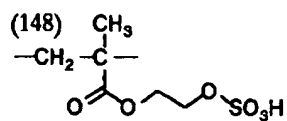
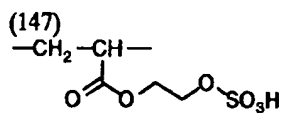
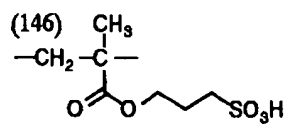
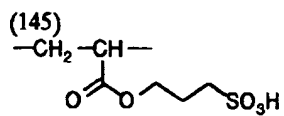
[Chemical Formula 37]

[0063]

[0063]

[化 38]

[Chemical Formula 38]

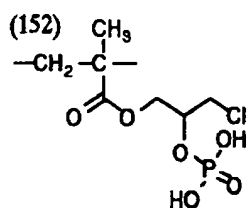
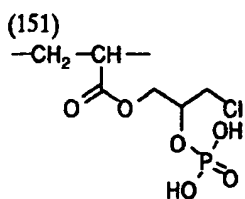
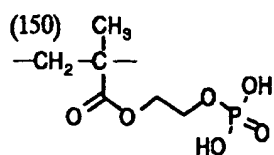
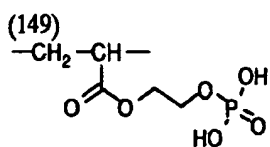


【0064】

【0064】

【化 39】

【Chemical Formula 39】

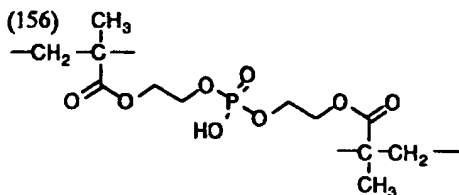
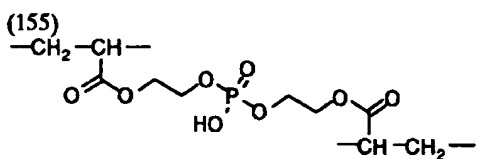
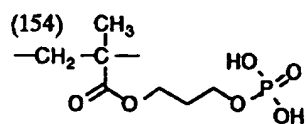
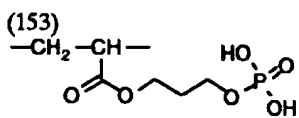


【0065】

【0065】

【化 40】

【Chemical Formula 40】



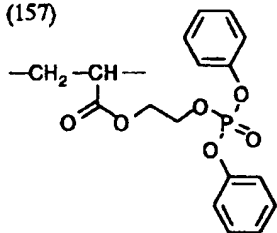
【0066】

【0066】

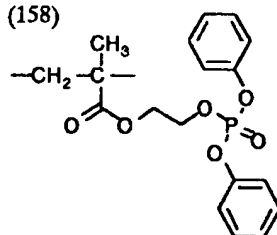
【化 41】

【Chemical Formula 41】

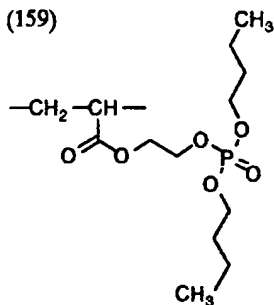
(157)



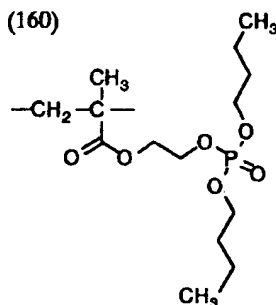
(158)



(159)



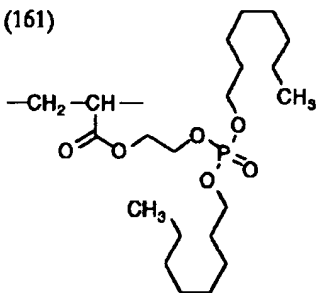
(160)



[0067]

【化 42】

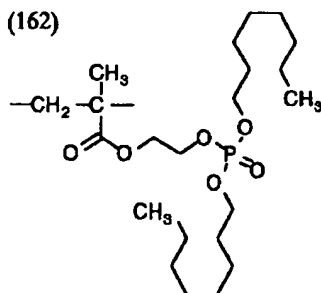
(161)



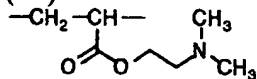
[0067]

[Chemical Formula 42]

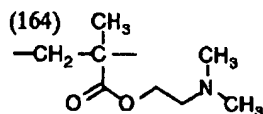
(162)



(163)



(164)

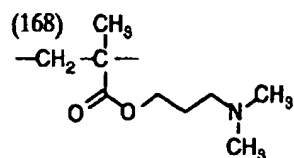
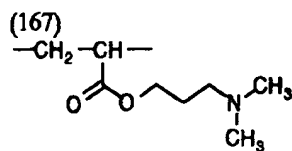
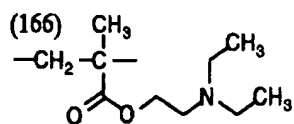
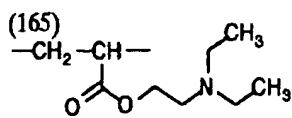


[0068]

【化 43】

[0068]

[Chemical Formula 43]

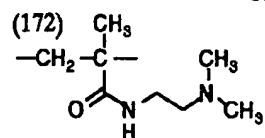
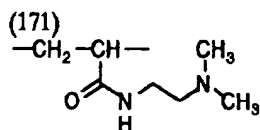
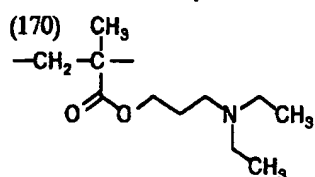
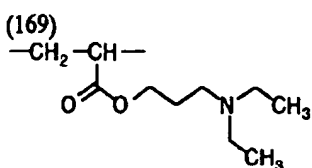


【0069】

[0069]

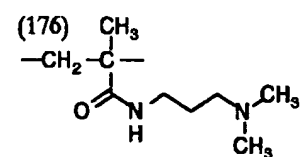
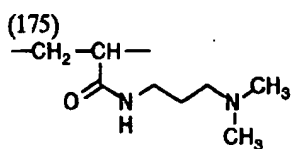
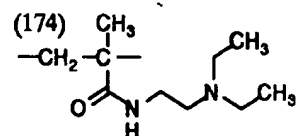
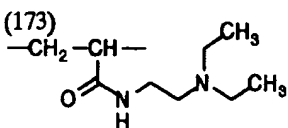
【化 44】

[Chemical Formula 44]



【0070】

[0070]



【化 45】

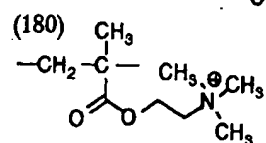
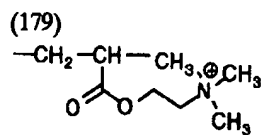
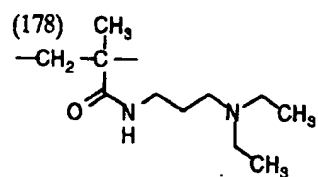
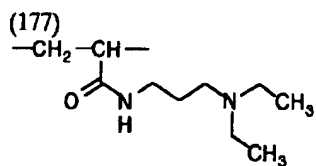
[Chemical Formula 45]

【0071】

[0071]

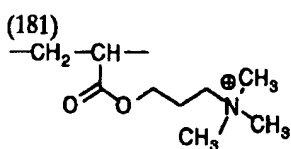
【化 46】

[Chemical Formula 46]



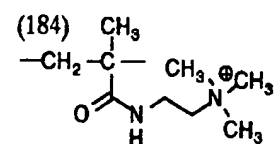
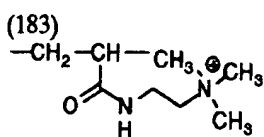
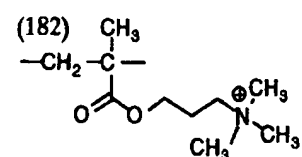
[0072]

【化 47】



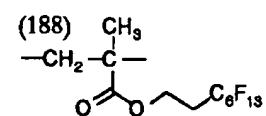
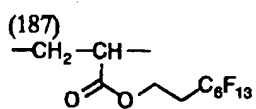
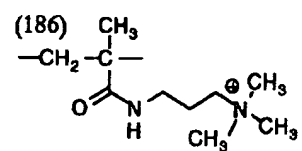
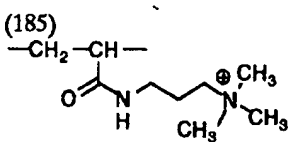
[0072]

[Chemical Formula 47]



[0073]

[0073]



【化 48】

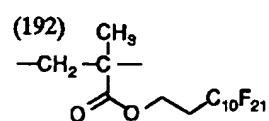
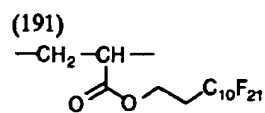
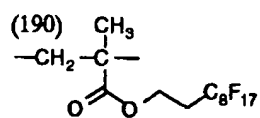
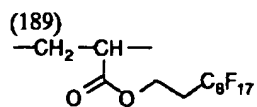
[Chemical Formula 48]

[0074]

[0074]

【化 49】

[Chemical Formula 49]

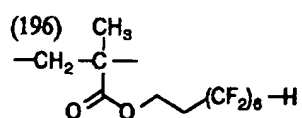
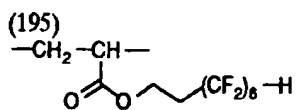
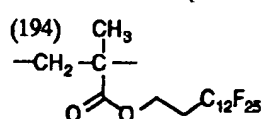
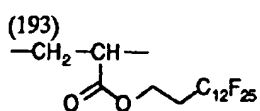


[0075]

[0075]

[4c 50]

[Chemical Formula 50]

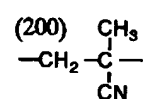
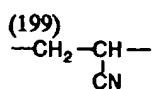
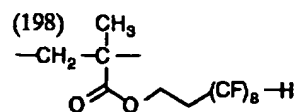
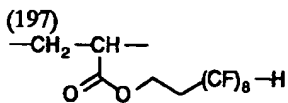


[0076]

[0076]

[4c 51]

[Chemical Formula 51]



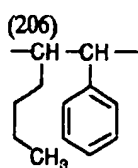
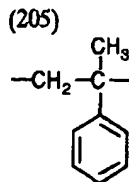
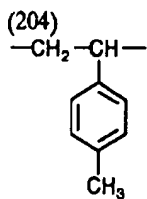
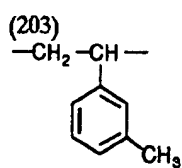
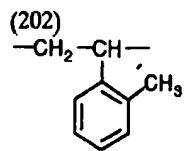
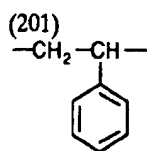
[0077]

[0077]

[4c 52]

[Chemical Formula 52]



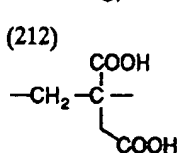
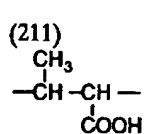
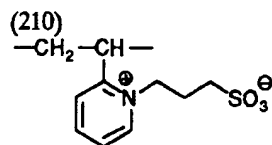
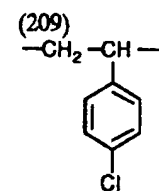
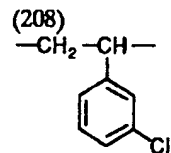
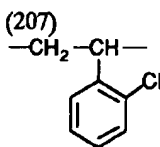


[0078]

[化 53]

[0078]

[Chemical Formula 53]

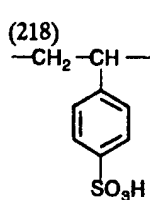
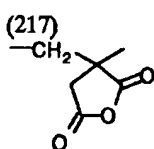
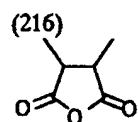
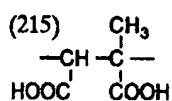
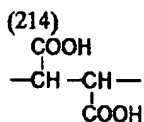
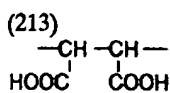


[0079]

[化 54]

[0079]

[Chemical Formula 54]

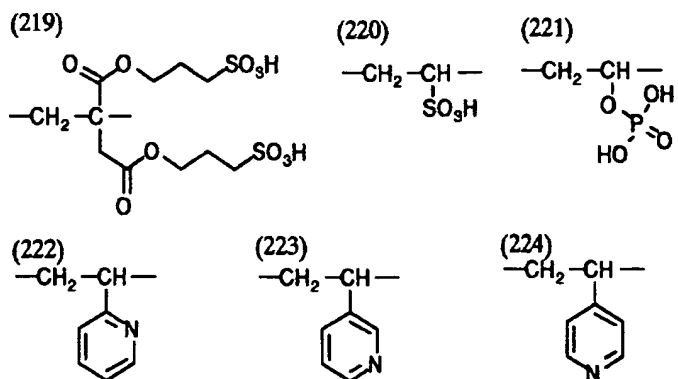


[0080]

[化 55]

[0080]

[Chemical Formula 55]

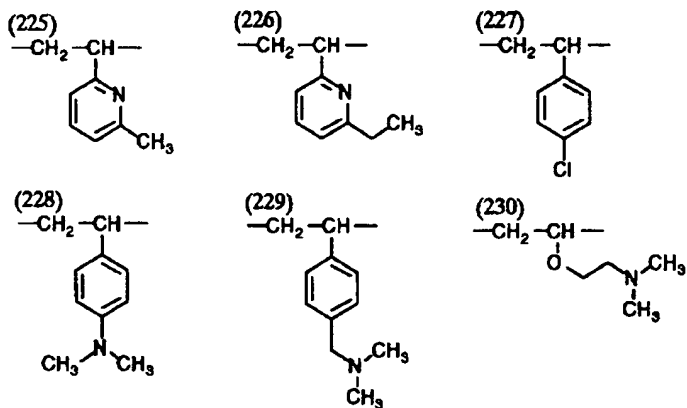


【0081】

【化 56】

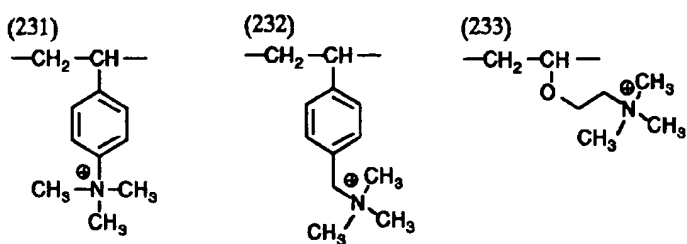
【0081】

【Chemical Formula 56】



【0082】

【0082】



【化 57】

【Chemical Formula 57】

【0083】

熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位と熱分解性結合を含まない繰り返し単位とを組み合わせる場合、熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位/熱分解性結合を

【0083】

Combining repeat unit which does not include repeat unit and thermal degradability connection which possess crosslinked structure which includes thermal degradability connection when, as for ratio of repeat unit which does not

含まない繰り返し単位の割合は、モノマーの重量比で、0.1/99.9乃至99.9/0.1であることが好ましく、1/99乃至70/30であることがさらに好ましい。

以下に、熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位と、熱分解性結合を含まない繰り返し単位とからなる疎水性ポリマーの例を示す。

かっこ内の番号は、熱分解性結合を含む架橋構造を有する繰り返し単位と、熱分解性結合を含まない繰り返し単位との例示番号に相当する。

繰り返し単位の割合は、モノマーの重量比(%)である。

include repeat unit /thermal degradability connection which possesses crosslinked structure which includes thermal degradability connection, with weight ratio of monomer, it is desirable to be 0.1/99.9 to 99.9/0.1, furthermore it is desirable to be 1/99 to 70/30.

Below, example of hydrophobic polymer which consists of repeat unit which does not include repeat unit and thermal degradability connection which possess crosslinked structure which includes thermal degradability connection is shown.

number inside parenthesis is suitable to illustration number of repeat unit which possesses crosslinked structure which includes thermal degradability connection and repeat unit which does not include thermal degradability connection.

Ratio of repeat unit is weight ratio (%) of monomer.

【0084】

[0084]

P-1:-(9)19-		-(102)81-	
P-1:-(9)19-		-(102)81-	
P-2:-(6)17-		-(102)83-	
P-2:-(6)17-		-(102)83-	
P-3:-(9)6-		-(201)94-	
P-3:-(9)6-		-(201)94-	
P-4	:-(6)6-	-(201)94-	
P-4	:-(6)6-	-(201)94-	
P-5:-(1)28-		-(102)72-	
P-5:-(1)28-		-(102)72-	
P-6:-(1)28-		-(201)72-	
P-6:-(1)28-		-(201)72-	
P-7:-(9)20-		-(110)80-	
P-7:-(9)20-		-(110)80-	
P-8:-(6)20-		-(110)80-	

P- 8:- (6) 20 -			- (110 ) 80 -	
P- 9: - (1) 25 -			- (110) 75 -	
P- 9:- (1) 25 -			- (110 ) 75 -	
P- 1	O: - (10) 18		- (102) 82	-
P- 1	O:- (10) 18		- (102) 82	-

【0085】

[0085]

P- 11: - (10) 12 -			- (201) 88 -
P- 11:- (10) 12 -			- (201) 88 -
P- 12: - (10) 15 -			- (110) 85 -
P- 12:- (10) 15 -			- (110 ) 85 -
P- 13: - (11) 10 -			- (102) 90 -
P- 13:- (11) 10 -			- (102) 90 -
P- 14: - (11) 8 -			- (201) 92 -
P- 14:- (11) 8 -			- (201) 92 -
P- 15: - (11) 8 -			- (110) 92 -
P- 15:- (11) 8 -			- (110 ) 92 -
P- 16: - (3) 12 -			- (102) 88 -
P- 16:- (3) 12 -			- (102) 88 -
P- 17: - (3) 7 -			- (201) 93 -
P- 17:- (3) 7 -			- (201) 93 -
P- 18: - (3) 10 -			- (110) 90 -
P- 18:- (3) 10 -			- (110 ) 90 -
P- 19: - (9) 18 -			- (101) 82 -
P- 19:- (9) 18 -			- (101) 82 -
P- 20	: - (6) 17 -		- (102) 83 -

P- 20	:- (6) 17 -	- (102) 83 -
-------	-------------	--------------

## 【0086】

疎水性ポリマーは、前述した繰り返し単位に対応するモノマー(一般に、エチレン性不飽和モノマー)の重合反応(ラジカル共重合反応)によって合成できる。

架橋構造は、主鎖ポリマーの合成後に導入してもよい。

重合は、乳化重合反応であることが好ましい。

乳化重合反応であると、疎水性ポリマーの合成と同時に微粒子を形成することができる。

乳化重合反応は、ラテックスの製造に一般に用いられている反応条件を採用すればよい。

均質な微粒子を形成するため、乳化重合反応において界面活性剤を使用することが好ましい。

カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも使用できる。

界面活性剤の使用量は、モノマーの総量の0.01乃至10質量%であることが好ましい。

重合反応は、重合開始剤(連鎖移動剤)を用いることが好ましい。

重合開始剤の使用量は、モノマーの総量の0.05乃至10質量%であることが好ましい。

## 【0087】

形成される疎水性ポリマー微粒子は、5乃至500nmの粒子サイズを有することが好ましく、10乃至300nmの粒子サイズを有することがさらに好ましい。

粒子サイズ分布は、なるべく均一であることが好ましい。

二種類以上の疎水性ポリマー微粒子を混合して用いてもよい。

疎水性ポリマー微粒子は、画像形成層に5乃至90質量%含まれていることが好ましく、10乃至80質量%含まれていることがさらに好ましく、15乃至70質量%含まれていることが最も好ましい。

## [0086]

It can synthesize hydrophobic polymer, with polymerization reaction (radical copolymerization reaction) of monomer (Generally, ethylenic unsaturated monomer) which corresponds to repeat unit which is mentioned earlier.

crosslinked structure may introduce after synthesizing main chain polymer.

As for polymerization, it is desirable to be a emulsion polymerization reaction.

When it is a emulsion polymerization reaction, fine particle can be formed simultaneously with the synthesis of hydrophobic polymer.

emulsion polymerization reaction if reaction condition which is used for production of latex generally should have been adopted.

In order to form uniform fine particle, it is desirable to use boundary surfactant in emulsion polymerization reaction.

In each case of cationic surfactant, anionic surfactant, nonionic surfactant, amphoteric surfactant you can use.

As for amount used of boundary surfactant, it is desirable to be 0.01 to 10mass % of total weight of monomer.

As for polymerization reaction, it is desirable to use polymerization initiator (chain transfer agent).

As for amount used of polymerization initiator, it is desirable to be 0.05 to 10mass % of the total weight of monomer.

## [0087]

As for hydrophobic polymer fine particle which is formed, it is desirable to possess particle size of 5 to 500nm, furthermore it is desirable to possess particle size of 10 to 300nm.

As for particle size distribution, it is desirable to be a uniform if possible.

Mixing hydrophobic polymer fine particle of two kinds or more, it is possible to use.

As for hydrophobic polymer fine particle, 5 to 90mass % it is desirable in image-forming layer to be included, 10 to 80mass % furthermore it is desirable to be included, 15 to 70mass % it is most desirable to be included.

[0088]

[親水性ポリマー]親水性ポリマーは、画像形成層において、疎水性ポリマー微粒子のバインダーとして機能させることが好ましい。

親水性ポリマーの親水性基としては、ヒドロキシル、カルボキシルまたはアミノが好ましい。

親水性ポリマーとしては、様々な天然または半合成ポリマーあるいは合成ポリマーが使用できる。

天然または半合成ポリマーとしては、多糖類(例、アラビアゴム、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、そのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム)またはタンパク質(例、カゼイン、ゼラチン)を用いることができる。

[0089]

ヒドロキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリヒドロキシプロピルアクリレート、ポリヒドロキシブチルメタクリレート、ポリヒドロキシブチルアクリレート、ポリアリールアルコール、ポリビニルアルコールおよびポリ-N-メチロールアクリルアミドが含まれる。

カルボキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびそれらの塩が含まれる。

その他の親水性基(例、アミノ、多数のエーテル結合、親水性複素環基、アミド結合、スルホ)を有する合成ポリマーの例には、ポリエチレングリコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩が含まれる。

[0090]

親水性合成ポリマーの繰り返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。

親水性合成ポリマーの繰り返し単位と、疎水性合成ポリマー(例、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン)の繰り返し単位とを含むコポリマーを用いてもよい。

コポリマーの例には、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーおよびビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー(ポリ酢

[0088]

As for [hydrophilic polymer] hydrophilic polymer, it is desirable to function in image-forming layer, as the binder of hydrophobic polymer fine particle.

As hydrophilic group of hydrophilic polymer, hydroxyl, carboxyl or amino is desirable.

As hydrophilic polymer, you can use various natural or semisynthetic polymer or synthetic polymer.

As natural or semisynthetic polymer, polysaccharide (sodium salt, cellulose acetate, sodium alginate of example and gum arabic, starch derivative, carboxymethyl cellulose, ) or protein (Example and casein, gelatin) can be used.

[0089]

poly hydroxyethyl methacrylate, poly hydroxyethyl acrylate, poly hydroxypropyl methacrylate, poly hydroxypropyl acrylate, poly hydroxybutyl methacrylate, poly hydroxybutyl acrylate, poly allyl alcohol, poly vinyl alcohol and poly N-methylol acrylamide are included in example of synthetic polymer which possesses hydroxyl as hydrophilic group.

polymaleic acid, polyacrylic acid, poly methacrylic acid and those salt are included in example of synthetic polymer which possesses carboxyl as hydrophilic group.

polyethylene glycol, poly (vinyl formal), polyvinyl butyral, polyvinyl pyrrolidone, acrylamide, methacrylamide and 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid and its salt is included in the example of synthetic polymer which possesses other hydrophilic group (Example and amino, multiple ether bond, hydrophilicity heterocyclic group, amide bond, sulfo).

[0090]

Making use of copolymer which two kinds or more it possesses repeat unit of the hydrophilicity synthetic polymer it is good.

Making use of repeat unit of hydrophilicity synthetic polymer and copolymer which includes the repeat unit of hydrophobicity synthetic polymer (Example and polyvinyl acetate, polystyrene) it is good.

vinyl acetate-maleic acid copolymer, styrene-maleic acid copolymer and vinyl alcohol-vinyl acetate copolymer (partial saponification polymer of polyvinyl acetate) are included in

酸ビニルの部分ケン化ポリマー)が含まれる。

ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は 60 質量%以上であることが好ましく、80 質量%以上であることがさらに好ましい。

二種類以上の親水性ポリマーを併用してもよい。

画像形成層中に親水性ポリマーは、2 乃至 40 質量%含まれることが好ましく、3 乃至 30 質量%含まれることがさらに好ましい。

#### 【0091】

[光熱変換剤]画像形成層は、光熱変換剤を含むことが好ましい。

光熱変換剤は、光を吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換して、発熱する機能を有する物質である。

光熱変換剤は、疎水性ポリマー微粒子の内部に存在させることができる。

光熱変換剤を微粒子の外側(親水性バインダー中)に添加してもよい。

光熱変換剤が吸収する光の波長(最大吸収波長)は、700nm 以上(赤外光)であることが特に好ましい。

赤外光を吸収できる顔料、染料または金属微粒子を、光熱変換剤として好ましく用いることができる。

#### 【0092】

赤外吸収顔料については、カラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)、「印刷インキ技術」(CMC 出版、1984 年刊)に記載がある。

特に好ましい赤外吸収顔料は、カーボンブラックである。

赤外吸収顔料を疎水性ポリマー微粒子の内部に添加する場合は、顔料に疎水化(親油化)処理を行うことができる。

疎水化処理としては、親油性樹脂を顔料表面にコートする方法がある。

赤外吸収顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合は、顔料に親水化処理を行うことができる。

example of copolymer .

With partial saponification of polyvinyl acetate , when vinyl alcohol -vinyl acetate copolymer is synthesized, as for the degree of saponification it is desirable to be 60 mass % or more , furthermore it is desirable to be 80 mass % or more .

It is possible to jointly use hydrophilic polymer of two kinds or more .

As for hydrophilic polymer , 2 to 40 mass % it is desirable in image-forming layer to be included, 3 to 30 mass % furthermore it is desirable to be included.

#### 【0091】

As for [photothermal conversion agent ] image-forming layer , it is desirable to include photothermal conversion agent .

photothermal conversion agent absorbs light , converts photoenergy to thermal energy , it is a substance which possesses function which heat emission is done.

It can exist photothermal conversion agent , in interior of hydrophobic polymer fine particle .

It is possible to add photothermal conversion agent to outside (In hydrophilic binder ) of fine particle .

As for light wavelength (maximum absorption wavelength ) which photothermal conversion agent absorbs, especially it is desirable to be 700 nm or greater (infrared light ) .

You can use desirably with pigment , dye or metal fine particle which can absorb the infrared light , as photothermal conversion agent .

#### 【0092】

Concerning infrared absorption pigment , color index (C.I.) handbook , "Saishin Ganryo Binran " (Japan pigment technical society compilation, 1977 publications), "recent pigment applied technology " (CMC Press , 1986 publication), there is statement in "printing ink technology" (CMC Press , 1984 publication).

Especially desirable infrared absorption pigment is carbon black .

When infrared absorption pigment is added to interior of hydrophobic polymer fine particle , it is possible to do hydrophobicizing (making lipophilic ) treatment in pigment .

As hydrophobic treatment , lipophilic resin there is a method which coating is done in pigment surface .

When infrared absorption pigment is dispersed in hydrophilic polymer , it is possible to do the hydrophilic treatment in pigment .

親水化処理としては、親水性樹脂を顔料表面にコートする方法、界面活性剤を顔料表面に付着させる方法、あるいは、反応性物質(例、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤、エポキシ化合物、イソシアナート化合物)を顔料表面に結合させる方法を採用できる。

顔料の粒径は、0.01 乃至  $1\mu\text{m}$  であることが好ましく、0.01 乃至  $0.5\mu\text{m}$  であることがさらに好ましい。

顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合、インク製造やトナー製造に用いられる公知の分散技術が適用できる。

#### [0093]

赤外吸収染料については、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊、「化学工業」1986 年 5 月号 P.45~51 の「近赤外吸収色素」、「90 年代機能性色素の開発と市場動向」第 2 章 2.3 項(1990)シーエムシーに記載がある。

好ましい赤外吸収染料は、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料(特開昭 58-112793 号、同 58-224793 号、同 59-48187 号、同 59-73996 号、同 60-52940 号、同 60-63744 号の各公報記載)、アントラキノン染料、フタロシアニン染料(特開平 11-235883 号公報記載)、スクアリリウム染料(特開昭 58-112792 号公報記載)、ピリリウム染料(米国特許 3881924 号同 4283475 号の各明細書、特開昭 57-142645 号、同 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146063 号、同 59-146061 号、特公平 5-13514 号、同 5-19702 号の各公報記載)、カルボニウム染料、キノイミン染料およびメチン染料(特開昭 58-173696 号、同 58-181690 号、同 58-194595 号の各公報記載)である。

#### [0094]

赤外吸収染料については、米国特許 4756993 号、同 5156938 号の各明細書および特開平 10-268512 号公報にも記載がある。

市販の赤外吸収染料(例えば、エポライト III-178、エポライト III-130、エポライト III-125、エポリン社製)を用いてもよい。

pigment .

As hydrophilic treatment , hydrophilic resin in pigment surface coating method of doing . Boundary surfactant method of depositing in pigment surface . Or, method which connects reactive substance (Example and silica sol , alumina sol , silane coupling agent , epoxy compound , isocyanate compound ) to pigment surface can be adopted.

As for particle diameter of pigment , it is desirable to be 0.01 to  $1\mu\text{m}$  , furthermore it is desirable to be 0.01 to  $0.5\mu\text{m}$  .

When pigment is dispersed in hydrophilic polymer , it can apply dispersed technology of public knowledge which is used for ink production and the toner production .

#### [0093]

Concerning infrared absorption dye , "Senryo Binran " Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan compilation and 1970 publications, "chemical industry "there is statement "near infrared absorption dye " , in "Development and market trend of 90 era functionality dye " Chap.2.2.Claim 3 (1990) CMC of 1986 May number P.45~51.

Desirable infrared absorption dye , azo dye , metal complex salt azo dye , pyrazolone azo dye , naphthoquinone dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-112793 number, same 58 - of 224793, same 59 - of 48187, same 59 - of 73996, same 60 - of 52940, same each disclosure statement 60 - 63744), anthraquinone dye , phthalocyanine dye (Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-235883 disclosure statement), squarylium dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-112792 disclosure statement), the pyrylium dye (Each specification , Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-142645 number and same 58 - 181051, same 58 - 220143, same 59 - 41363, same 59 - 84248, same 59 - 84249, same 59 - 146063, same 59 - 146061, Japan Examined Patent Publication Hei 5-13514 number of U.S. Patent 3881924 number same 4283475, same each disclosure statement 5 - 19702), is carbonium dye , quinones imine dye and methine dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-173696 number, same 58 - of 181690, same each disclosure statement 58 - 194595).

#### [0094]

Concerning infrared absorption dye , U.S. Patent 4756993 number, there is statement even in each specification and Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-268512 disclosure of same 5156938.

Making use of commercial infrared absorption dye (for example Epolite III-178, Epolite III-130, Epolite III-125, [eporin ] supplied ) it is good.



メチン染料がさらに好ましく、シアニン染料(英国特許 434875 号、米国特許 4973572 号の各明細書、特開昭 58-125246 号、同 59-84356 号、同 59-216146 号、同 60-78787 号の各公報記載)が最も好ましい。

シアニン染料は、下記式で定義される。

Bo-Le=Bs 上記式において、Bs は、塩基性核であり;Bo は、塩基性核のオニウム体であり;そして、Le は、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。

赤外吸収染料の場合、Le は、7 個のメチンからなるメチン鎖であることが好ましい。

[0095]

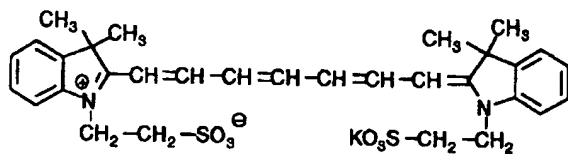
赤外吸収染料を画像形成層の親水性ポリマー中に添加する場合は、親水性の染料を用いることが好ましい。

親水性の赤外吸収染料の例を以下に示す。

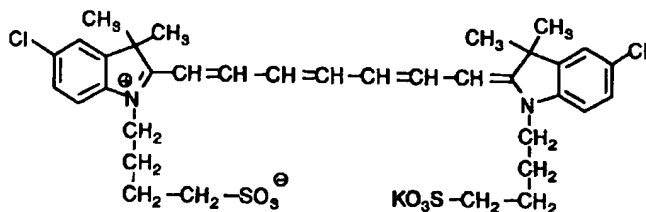
[0096]

[化 58]

(IR-1)



(IR-2)



[0097]

[化 59]

methine dye furthermore is desirable, cyanine dye (Each specification, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-125246 number of English patent 434875 number and U.S. Patent 4973572 number, same 59 -of 84356, same 59 - of 216146, same each disclosure statement 60 - 78787) is most desirable.

cyanine dye is defined with below-mentioned formula.

In Bo-Le=Bs above Formula, as for Bs, with basic core; as for Bo; and, as for Le, it is a methine chain where odd number consists of the methine with onium body of basic core.

In case of infrared absorption dye, as for Le, it is desirable to be a methine chain which consists of methine of 7.

[0095]

When infrared absorption dye is added in hydrophilic polymer of image-forming layer, it is desirable to use hydrophilic dye.

Example of hydrophilic infrared absorption dye is shown below.

[0096]

[Chemical Formula 58]

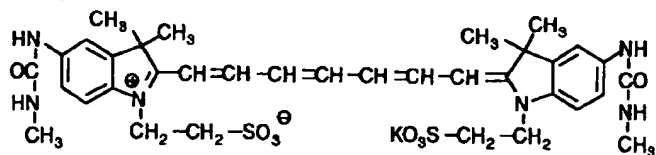
[0097]

[Chemical Formula 59]

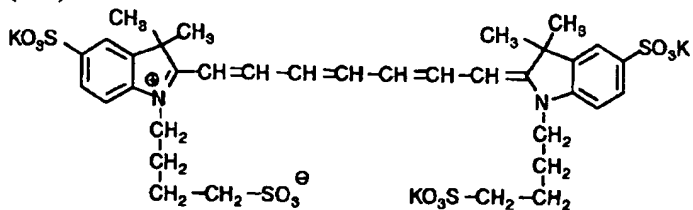
JP2003025531A

2003-1-29

(IR-3)



(IR-4)



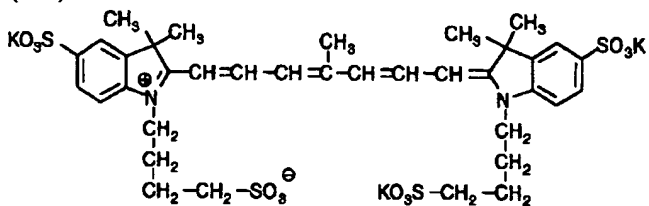
[0098]

[0098]

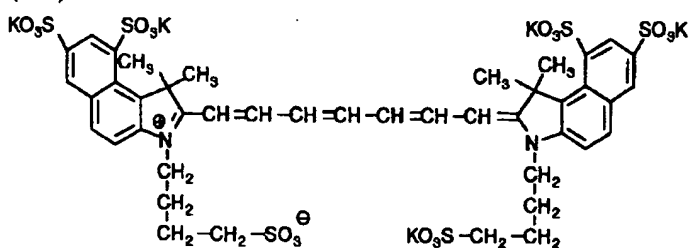
[41: 60]

[Chemical Formula 60]

(IR-5)



(IR-6)

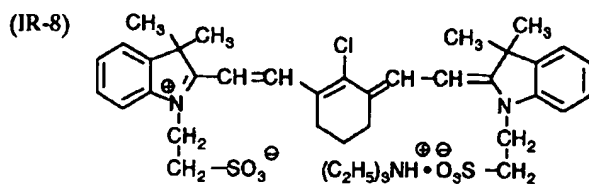
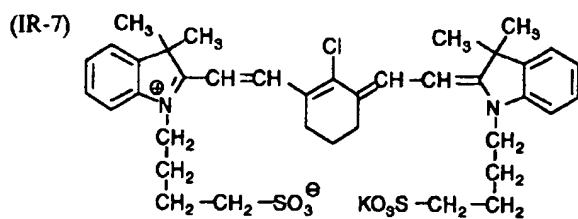


[0099]

[0099]

[41: 61]

[Chemical Formula 61]

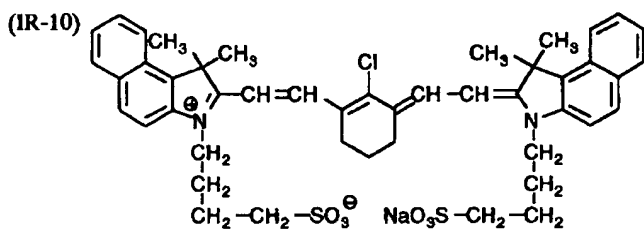
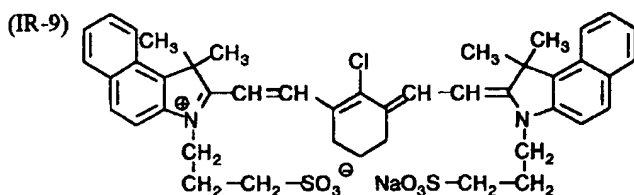


[0100]

[0100]

[化 62]

[Chemical Formula 62]

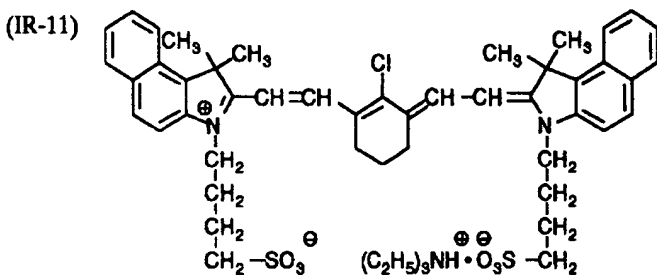


[0101]

[0101]

[化 63]

[Chemical Formula 63]



【0102】

赤外吸収染料を疎水性ポリマー微粒子内に添加する場合は、比較的疎水性の染料を用いることが好ましい。

疎水性の赤外吸収染料の例を以下に示す。

【0102】

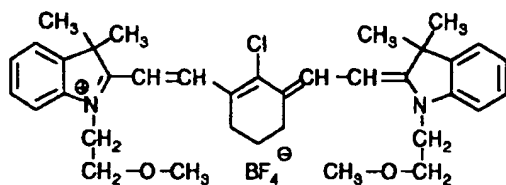
When infrared absorption dye is added inside hydrophobic polymer fine particle, relatively it is desirable to use hydrophobic dye.

Example of hydrophobic infrared absorption dye is shown below.

【0103】

【化 64】

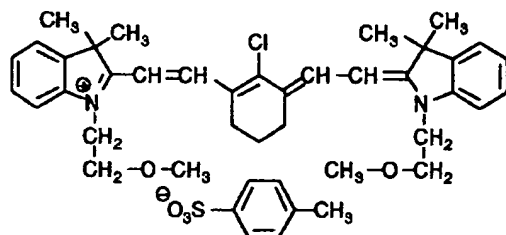
(IR-21)



【0103】

[Chemical Formula 64]

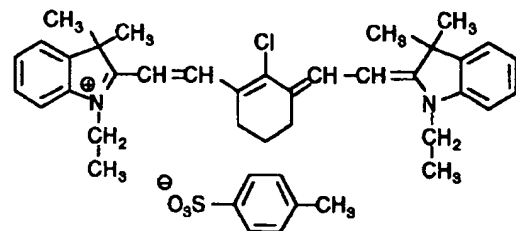
(IR-22)



【0104】

【化 65】

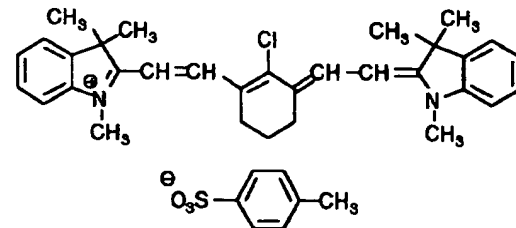
(IR-23)



【0104】

[Chemical Formula 65]

(IR-24)



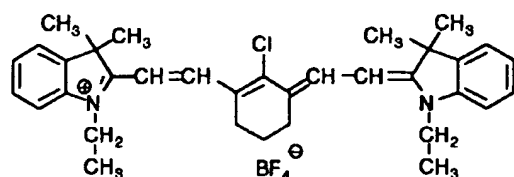
【0105】

【0105】

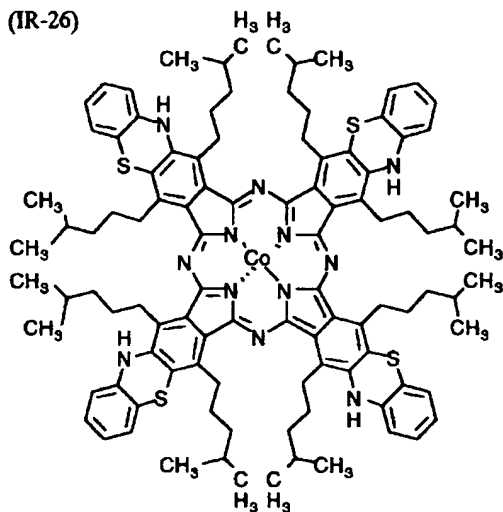
【化 66】

[Chemical Formula 66]

(IR-25)



(IR-26)



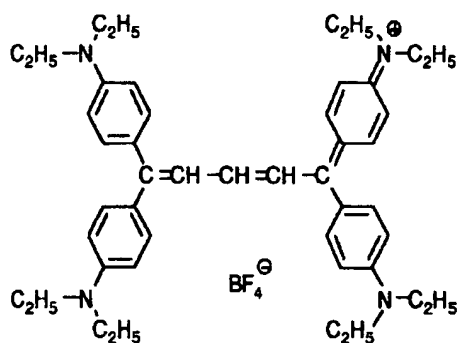
【0106】

【0106】

【化 67】

[Chemical Formula 67]

(IR-27)



【0107】

【0107】

金属は、一般に自己発熱性を有している。

metal has had self heat emission property generally.

従って、赤外、可視または紫外領域に吸収をもつ金属、特に赤外領域に吸収をもつ金属は、光熱変換機能を有している。

Therefore, metal which has absorption in metal, especially infrared region which has absorption in infrared, visible or ultraviolet region has had the photothermal conversion function.

金属微粒子を構成する金属は、光照射によって熱融着することが好ましい。

具体的には、融点が 1000 deg C 以下であることが好ましい。

金属微粒子を構成する金属としては、Si、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、W、Te、Pb、Ge、Re、Sb およびそれらの合金が好ましく、Re、Sb、Te、Ag、Au、Cu、Ge、Pb および Sn がより好ましく、Ag、Au、Cu、Sb、Ge および Pb がさらに好ましく、Ag、Au および Cu が最も好ましい。

#### [0108]

合金の場合、低融点金属(例、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Sn)と、自己発熱性が高い金属(例、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、W、Ge)とを組み合わせることもできる。

また、光吸収が大きい金属(例、Ag、Pt、Pd)の微粒子と他の金属の微粒子とを組み合わせることもできる。

金属微粒子は、表面を親水性化処理することによって、親水性ポリマー中に分散することが好ましい。

表面親水性化処理としては、親水性物質(例、界面活性剤)による表面処理、親水性物質との表面化学反応、あるいは親水性ポリマー被膜の形成のような手段を採用できる。

保護コロイド性の親水性高分子皮膜を設けるなどの方法を用いることができる。

親水性物質との表面化学反応が好ましく、表面シリケート処理が最も好ましい。

鉄微粒子の表面シリケート処理では、70 deg C のケイ酸ナトリウム(3%)水溶液に鉄微粒子を 30 秒浸漬する方法によって表面を十分に親水性化することができる。

他の金属微粒子も同様の方法で表面シリケート処理を行うことができる。

金属微粒子に代えて、金属酸化物微粒子または金属硫化物微粒子を用いることもできる。

微粒子の粒径は、10  $\mu$ m 以下であることが好ましく、0.003 乃至 5  $\mu$ m であることがさらに好ましく、0.01 乃至 3  $\mu$ m であることが最も好ましい。

#### [0109]

[画像形成層の他の任意成分]画像形成層には、画像形成後の画像部と非画像部との区別

As for metal which metal fine particle configuration is done, hot melt adhesion it is desirable with illumination to do.

It is desirable concretely. for melting point to be 1000 deg C or less.

Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, In, Sn, W, Te, Pb, Ge, Re, Sb and those alloy are desirable configuration is done metal fine particle as metal which. Re, Sb, Te, Ag, Au, Cu, Ge, Pb and Sn are more desirable, Ag, Au, Cu, Sb, Ge and Pb furthermore are desirable, Ag, Au and Cu are most desirable.

#### [0108]

In case of alloy, it is possible also thing low melting point metal (Example and Re, Sb, Te, Au, Ag, Cu, Ge, Pb, Sn) with combining metal (Example and Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W, Ge) where self heat emission property is high.

In addition, it is possible also to use combining fine particle of the metal (Example and Ag, Pt, Pd) where light absorption is large and fine particle of other metal.

As for metal fine particle, by fact that making hydrophilic it treats surface, it is desirable to disperse in hydrophilic polymer.

As surface making hydrophilic treatment, means a surface chemical reaction, of surface treatment, hydrophilic substance or like formation of hydrophilic polymer coating with hydrophilic substance (Example and boundary surfactant) can be adopted.

or other method which provides hydrophilic polymer film of protective colloidal property can be used.

surface chemical reaction of hydrophilic substance is desirable, surface silicate treatment is most desirable.

In surface silicate treatment of iron fine particle, in sodium silicate (3%) aqueous solution of 70 deg C with method which iron fine particle 30 second is soaked making hydrophilic is possible surface to satisfactory.

Also other metal fine particle can treat surface silicate with similar method.

Replacing to metal fine particle, it is possible also to use metal oxide fine particle or the metal sulfide fine particle.

As for particle diameter of fine particle, it is desirable to be 10  $\mu$ m or less, furthermore it is desirable to be 0.003 to 5  $\mu$ m, it is most desirable to be 0.01 to 3  $\mu$ m.

#### [0109]

colorant can be added in [Other option component of image-forming layer] image-forming layer with distinction

を目的として、着色剤を添加することができる。

着色剤としては、可視領域に大きな吸収を有する染料または顔料を用いる。

着色剤の例には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーン BG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラック T-505(以上オリエン化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミン B(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)およびメチレンブルー(CI52015)が含まれる。

着色剤として用いられる染料については、特開昭 62-293247 号公報に記載がある。

酸化チタンのような無機顔料も着色剤として用いることができる。

着色剤の添加量は、画像形成層の 0.01 乃至 10 質量%であることが好ましい。

#### [0110]

画像形成層には、機上現像の安定性を広げるため、ノニオン界面活性剤(特開昭 62-251740 号、特開平 3-208514 号の各公報記載)または両性界面活性剤(特開昭 59-121044 号、特開平 4-13149 号の各公報記載)を添加することができる。

ノニオン界面活性剤の例には、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリドおよびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルが含まれる。

両性界面活性剤の例には、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインおよび N-テトラデシル-N,N'-ベタイン型界面活性剤(アモーゲン K、第一工業(株)製)が含まれる。

非イオン界面活性剤および両性界面活性剤は、画像形成層に 0.05 乃至 15 質量%含まれることが好ましく、0.1 乃至 5 質量%含まれることがさらに好ましい。

#### [0111]

with the image part and nonimage part after image formation as objective .

As colorant , dye or pigment which possesses absorption which is large to visible region is used.

oil yellow #101, oil yellow #103 , oil pink #312, oil green BG, oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (Or more Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216 ) Ltd. make), Victoria Pure Blue , Crystal Violet (CI 42555 ) , methyl violet (CI 42535 ) , ethyl violet , Rhodamine B (CI 145170B ) , malachite green (CI 42000 ) and methylene blue (CI 52015 ) is included in example of colorant .

There is statement in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-293247 disclosure concerning dye which is used as colorant .

You can use inorganic pigment like titanium dioxide as colorant .

As for addition quantity of colorant , it is desirable to be 0.01 to 10 mass % of the image-forming layer .

#### [0110]

In order to expand stability of on board development, nonionic surfactant (Each disclosure statement of Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-251740 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 208514 number) or amphoteric surfactant (Each disclosure statement of Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-121044 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 13149 number) can be added in image-forming layer .

sorbitan tristearate , sorbitan mono palmitate , sorbitan tri oleate , stearic acid monoglyceride and polyoxyethylene nonyl phenyl ether are included in example of nonionic surfactant .

alkyl di (aminoethyl ) glycine , alkyl poly aminoethyl glycine acetate , 2- alkyl -N- carboxy ethyl -N- hydroxyethyl imidazolinium betaine and N- tetradecyl -N, N- betaine surfactant ( [ amooogen ] K, Daiichi Kogyo Co., Ltd. make) are included in example of the amphoteric surfactant .

As for nonionic surfactant and amphoteric surfactant , 0.05 to 15 mass % it is desirable in the image-forming layer to be included, 0.1 to 5 mass % furthermore it is desirable to be included.

#### [0111]

画像形成層に柔軟性を付与するため、可塑剤を添加してもよい。

可塑剤の例には、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルおよびオレイン酸テトラヒドロフルフリルが含まれる。

#### [0112]

[画像形成層の形成]画像形成層は、各成分を適当な液状媒体中に溶解、分散または乳化して塗布液を調製し、親水性支持体上に塗布し、および乾燥して液状媒体を除去することにより形成することができる。

塗布液に使用する液状媒体の例には、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチラクトン、トルエンおよび水が含まれる。

二種類以上の液体を混合して用いてもよい。

塗布液の全固形分濃度は、1 乃至 50 質量%であることが好ましい。

#### [0113]

塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤を添加することができる。

フッ素系界面活性剤(特開昭 62-170950 号公報記載)が特に好ましい。

界面活性剤の添加量は、塗布液の固形分量に対して 0.01 乃至 1 質量%であることが好ましく、0.05 乃至 0.5 質量%であることがさらに好ましい。

画像形成層の乾燥塗布量は、0.5 乃至 5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

#### [0114]

[親水性支持体]親水性支持体としては、金属板、プラスチックフィルムまたは紙を用いることができる。

具体的には、表面処理されたアルミニウム板、親水処理されたプラスチックフィルムまたは耐

In order to grant softening to image-forming layer, it is possible to add the plasticizer.

polyethylene glycol, tributyl citrate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, dihexyl phthalate, dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate and tetrahydrofurfuryl oleate are included in example of plasticizer.

#### [0112]

[Formation of image-forming layer] image-forming layer melts each component in suitable liquid state medium, disperses or emulsifies and manufactures coating solution, application does on hydrophilicity support, and can dry and can form by removing liquid state media.

ethylene dichloride, cyclohexanone, methylethyl ketone, methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxyethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, sulfolane,  $\gamma$ -butyl lactone, toluene and water is included in example of the liquid state medium which is used for coating solution.

Mixing liquid of two kinds or more, it is possible to use.

As for total solid component concentration of coating solution, it is desirable to be 1 to 50mass %.

#### [0113]

Boundary surfactant in order to convert coating property well can be added in coating solution.

fluorine-based surfactant (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-170950 disclosure statement) especially is desirable.

As for addition quantity of boundary surfactant, it is desirable to be 0.01 to 1mass % vis-a-vis solids content of coating solution furthermore it is desirable to be 0.05 to 0.5mass %.

As for amount of dry coating of image-forming layer, it is desirable to be 0.5 to 5.0g/m<sup>2</sup>.

#### [0114]

As [hydrophilicity support] hydrophilicity support, metal plate, plastic film or paper can be used.

aluminum plate, hydrophilic treatment which concretely, surface treatment is done plastic film or water resistant which



水処理された紙が好ましい。

さらに具体的には、陽極酸化処理されたアルミニウム板、親水性層を設けたポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンでラミネートされた紙が好ましい。

【0115】

陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。

アルミニウム板は、純アルミニウム板またはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。

アルミニウム合金に含まれる異元素の例には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケルおよびチタンが含まれる。

異元素の割合は、10 質量%以下であることが好ましい。

市販の印刷版用のアルミニウム板を用いてもよい。

アルミニウム板の厚さは、0.05 乃至 0.6mm であることが好ましく、0.1 乃至 0.4mm であることがさらに好ましく、0.15 乃至 0.3mm であることが最も好ましい。

【0116】

アルミニウム板表面には、粗面化処理を行うことが好ましい。

粗面化処理は、機械的方法、電気化学的方法あるいは化学的方法により実施できる。

機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法またはバフ研磨法を採用できる。

電気化学的方法としては、塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法を採用できる。

混合酸を用いた電解粗面化方法(特開昭 54-63902 号公報記載)も利用することができる。

化学的方法としては、アルミニウム板を鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法(特開昭 54-31187 号公報記載)が適している。

粗面化処理は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ(Ra)が 0.2 乃至 1.0  $\mu\text{m}$  となるように

is done paper which was treated is desirable.

Furthermore paper which is laminated with polyethylene terephthalate film or polyethylene which provides aluminum plate, hydrophilic layer which concretely, anodizing is done is desirable.

[0115]

aluminum plate which anodizing is done especially is desirable.

It is a alloy sheet where aluminum plate designates pure aluminum sheet or aluminum as the main component, includes strange element of trace amount.

silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, bismuth, nickel and titanium are included in example of strange element which is included in aluminum alloy.

As for ratio of strange element, it is desirable to be 10 mass % or less.

Making use of aluminum plate for commercial printing plate it is good.

As for thickness of aluminum plate, it is desirable to be 0.05 to 0.6mm, furthermore it is desirable to be 0.1 to 0.4mm, it is most desirable to be 0.15 to 0.3mm.

[0116]

It is desirable in aluminum plate surface to do surface roughening.

It can execute surface roughening, with mechanical method, electrochemical method or chemical method.

As mechanical method, ball polishing method, brush polishing method, blast polishing method or buffing method can be adopted.

As electrochemical method, method which is done with alternating current or direct current can be adopted in electrolyte solution which includes hydrochloric acid or nitric acid or other acid.

It can utilize also electrolysis surface roughening method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-63902 disclosure statement) which uses mixed acid.

As chemical method, aluminum plate method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-31187 disclosure statement) which is soaked in saturated aqueous solution of aluminum salt of mineral acid is suitable.

As for surface roughening, in order for center-line average surface roughness (Ra) of surface of aluminum plate to

実施することが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理を行う。

アルカリ処理液としては、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液が一般に用いられる。

アルカリエッチング処理の後には、さらに中和処理を行うことが好ましい。

【0117】

アルミニウム板の陽極酸化処理は、支持体の耐摩耗性を高めるために行う。

陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質が使用できる。

一般には、硫酸、塩酸、酢酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が電解質として用いられる。

陽極酸化の処理条件は一般に、電解質の濃度が 1 乃至 80 質量%溶液、液温が 5 乃至 70 deg C、電流密度が 5 乃至 60 A/dm<sup>2</sup>、電圧が 1 乃至 100V、そして、電解時間が 10 秒乃至 5 分の範囲である。

陽極酸化処理により形成される酸化皮膜量は、1.0 乃至 5.0 g/m<sup>2</sup> であることが好ましく、1.5 乃至 4.0 g/m<sup>2</sup> であることがさらに好ましい。

【0118】

[水溶性オーバーコート層]親油性物質による画像形成層表面の汚染防止のため、画像形成層の上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。

水溶性オーバーコート層は、印刷時に容易に除去できる材料から構成する。

そのためには、水溶性の有機ポリマーから水溶性オーバーコート層を構成することが好ましい。

水溶性の有機ポリマーの例には、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、セルロースエーテル(例、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース)、デキストリンおよびその誘導体(例、ホワイテデキストリン、酵素分解エーテル化デキストリンプルラン)が含まれ

become 0.2 to 1.0:mu m . it is desirable to execute.

aluminum plate which surface roughening is done does according to need alkali etching treatment .

As alkali treatment liquid . it can use aqueous solution of potassium hydroxide or sodium hydroxide generally.

After it is a alkali etching treatment , furthermore it is desirable to do neutralizing treatment .

[0117]

It does anodizing of aluminum plate , in order to raise abrasion resistance of the support .

You can use various electrolyte which forms porous oxide film as electrolyte which is used for anodizing .

Generally, sulfuric acid , hydrochloric acid , oxalic acid , chromic acid or those mixed acid it is used as electrolyte .

As for processing condition of anodizing generally, concentration of electrolyte 1 to 8 0mass %solution , liquid temperature 5 to 70 deg C, current density 5 to 6 0A/dm<sup>2</sup> , voltage 1 to 10 0V, and electrolysis time are range of 10 second to 5 min .

As for oxide film quantity which is formed by anodizing , it is desirable to be 1.0 to 5.0g/m<sup>2</sup> , furthermore it is desirable to be 1.5 to 4 .0g/m<sup>2</sup> .

[0118]

With [water solubility overcoat layer ] lipophilic substance because of soiling prevention of image-forming layer surface , on image-forming layer , it is possible to provide water solubility overcoat layer .

water solubility overcoat layer when printing configuration does from material which can be removed easily.

For that, configuration water solubility overcoat layer it is desirable from water soluble organic polymer to do.

alkali metal salt of poly vinyl alcohol , polyvinyl acetate , polyacrylic acid , or alkali metal salt of amine salt , poly methacrylic acid , or alkali metal salt or the amine salt , gum arabic , cellulose ether of amine salt , poly acrylamide , poly hydroxyethyl acrylate , polyvinyl pyrrolidone , polyvinyl methyl ether , poly 2- acrylamide -2- methyl -1- propane sulfonic acid , (Example and carboxymethyl cellulose , carboxy ethyl cellulose , methyl cellulose ) , dextrin and its derivative (Example and white dextrin , enzymolysis etherification dextrin pullulan ) are included in the example of water soluble organic polymer .

る。

水溶性の有機ポリマーの繰返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。

コポリマーの例には、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー(ポリ酢酸ビニルの部分ケン化ポリマー)およびビニルメチルエーテル-無水マレイン酸コポリマーが含まれる。

ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は 65 質量%以上であることが好ましい。

二種類以上の水溶性有機ポリマーを併用してもよい。

[0119]

オーバーコート層に、前記の光熱変換剤を添加してもよい。

オーバーコート層に添加する光熱変換剤は、水溶性であることが好ましい。

オーバーコート層の塗布液には、ノニオン界面活性剤(例、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル)を添加することができる。

オーバーコート層の塗布量は、0.1 乃至 2.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

[0120]

[画像加熱工程]平版印刷版原版は、画像状に加熱して画像を形成する。

直接的には、熱記録ヘッドによって、平版印刷版原版を画像状に加熱できる。

その場合は、光熱変換剤は不要である。

ただし、熱記録ヘッドは画像の解像度が一般に低いため、光熱変換剤を用いて画像露光による光エネルギーを熱エネルギーに変換することが望ましい。

一般に、画像露光に用いる露光装置の方が、熱記録ヘッドよりも高解像度である。

露光方法には、アナログデータである原稿(オリジナル)を介しての露光と、オリジナルのデータ(通常はデジタルデータ)に対応させた走査露光とがある。

オリジナルを介しての露光では、光源としてキセノン放電灯または赤外線ランプが用いられる。

Making use of copolymer which two kinds or more it possesses repeat unit of the water soluble organic polymer it is good.

vinyl alcohol -vinyl acetate copolymer (partial saponification polymer of polyvinyl acetate ) and vinyl methyl ether -maleic anhydride copolymer is included in example of copolymer .

With partial saponification of polyvinyl acetate , when vinyl alcohol -vinyl acetate copolymer is synthesized, as for the degree of saponification it is desirable to be 65 mass % or more .

It is possible to jointly use water solubility organic polymer of two kinds or more .

[0119]

It is possible to add aforementioned photothermal conversion agent to overcoat layer .

As for photothermal conversion agent which is added to overcoat layer , it is desirable to be a water solubility .

nonionic surfactant (Example and polyoxyethylene nonyl phenyl ether , polyoxyethylene dodecyl ether ) can be added in coating solution of overcoat layer .

As for coating amount of overcoat layer , it is desirable to be 0.1 to 2.0g/m<sup>2</sup> .

[0120]

[image heating step ] planographic printing plate original , heating to image , forms image .

Directly, with thermal recording head , planographic printing plate original can be heated to image .

In that case, photothermal conversion agent is unnecessary.

However, as for thermal recording head because resolution of image is lowgenerally, it is desirable to convert photoenergy to thermal energy with the image exposure making use of photothermal conversion agent .

Generally, exposure apparatus which is used for image exposure , is high resolution incomparison with thermal recording head .

Through original (original ) which is a analog data there is a scanning light exposure whichcorresponds to data (Usually digital data ) of exposure and original in exposure method .

Through original , with exposure, it can use xenon electric discharge lamp or infrared lamp as light source .

キセノン放電灯のような高出力の光源を使用すれば、短時間のフラッシュ露光も可能である。

走査露光は、レーザー、特に赤外線レーザーを用いることが一般的である。

赤外線の波長は、700 乃至 1200nm であることが好ましい。

赤外線は、固体高出力赤外線レーザー(例えば、半導体レーザー、YAG レーザー)が好ましい。

#### [0121]

図 2 は、レーザーによる平版印刷原版の画像状加熱を示す断面模式図である。

図 2 に示すように、平版印刷原版の画像形成層(2)にレーザー(Lazer)を走査露光すると、光熱変換剤(23)によりレーザーの光エネルギーが熱エネルギー(Heat)に変換される。

#### [0122]

図 3 は、画像状加熱後の平版印刷原版の状態を示す断面模式図である。

図 3 に示すように、平版印刷原版の加熱部分(画像部)において、疎水性ポリマー微粒子に含まれていたポリマーが熱分解する。

その結果、微粒子の硬度が低下し、加熱部分で疎水性ポリマー微粒子が融合し、親水性支持体(1)に付着している疎水性領域(21a)を形成する。

これに対して、平版印刷原版の非加熱部分(非画像部)の疎水性ポリマー微粒子(21b)には変化がない。

#### [0123]

なお、加熱した平版印刷原版を冷却することにより、平版印刷原版の加熱部分(画像部)において、熱分解していた疎水性ポリマーが部分的に再結合してもよい。

疎水性ポリマーが再結合すると、親水性支持体に付着している疎水性領域の硬度が上昇する。

そのため、疎水性領域が安定して、取り扱い(例えば、印刷機への装着)が容易になる。

#### [0124]

[製版および印刷工程]画像状に加熱した平版

If light source of high output like xenon electric discharge lamp is used, also flash exposure of short time is possible.

As for scanning light exposure, it is general to use laser, especially infrared light laser.

As for wavelength of infrared light, it is desirable to be 700 to 1200nm.

As for infrared light, solid high output infrared light laser (for example semiconductor laser, YAG laser) is desirable.

#### [0121]

Figure 2 is cross section schematic diagram which shows image heating of planographic printing original with the laser.

As shown in Figure 2, when laser (Lazer) scanning light exposure is done in the image-forming layer (2) of planographic printing original, photoenergy of laser is converted to the thermal energy (heat) by photothermal conversion agent (23).

#### [0122]

Figure 3 is cross section schematic diagram which shows state of planographic printing original after image heating.

As shown in Figure 3, polymer which is included in hydrophobic polymer fine particle in the heated part (image part) of planographic printing original, does thermal decomposition.

As a result, hardness of fine particle decreases. hydrophobic domain (21 a) which the hydrophobic polymer fine particle fuses with heated part, has deposited in hydrophilicity support (1) is formed.

Vis-a-vis this, there is not change in hydrophobic polymer fine particle (21 b) of unheated part amount (nonimage part) of planographic printing original.

#### [0123]

Furthermore, hydrophobic polymer which thermal decomposition has been done partially recombination may do by cooling planographic printing original which is heated, in heated part (image part) of planographic printing original.

When hydrophobic polymer does recombination, hardness of hydrophobic domain which has deposited in hydrophilicity support rises.

Because of that, hydrophobic domain stabilizing, handling (Mount to for example printing press) becomes easy.

#### [0124]

planographic printing original which is heated to

印刷原版は、水または適当な水溶液を現像液として現像することにより、平版印刷版を製版できる。

ただし、現像処理を実施しなくても、画像状に加熱した平版印刷原版を直ちに印刷機に装着し、インクと湿し水を用いて通常の手順で印刷するだけでも、製版と印刷を連続して実施することができる。

すなわち、平版印刷原版を印刷機に装着して、印刷機を移動させると、湿し水、インク、または擦りにより加熱した部分の画像形成層を除去することができる。

【0125】

図 4 は、印刷中の平版印刷版の状態を示す断面模式図である。

図 4 に示すように、平版印刷原版を印刷機に取り付けて、油性インク(Ink)と湿し水(Water)を印刷機から供給すると、湿し水(Water)によって非加熱部分(非画像部)の疎水性ポリマー微粒子、親水性ポリマーおよび光熱変換材料は全て除去されて、親水性支持体(1)の表面が露出する。

湿し水(Water)が親水性支持体(1)の表面に付着するため、油性インク(Ink)は付着できない。

これに対して、加熱部分(画像部)では、疎水性領域(21c)が親水性支持体(1)の表面に付着した状態で残存するため、油性インク(Ink)が疎水性領域(21c)に付着する。

【0126】

なお、レーザー露光装置を有する印刷機(特許 2938398 号公報記載)を用いると、平版印刷原版を印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後湿し水又はインクをつけて機上現像する(露光-印刷を連続して処理する)ことも可能である。

【0127】

【実施例】

【実施例 1】

(疎水性ポリマー微粒子の調製)コンデンサーと攪拌機とを備えた三口の 500ml 丸底フラスコに、ドデシル硫酸ナトリウムの 30 重量%水溶液 2.1g と蒸留水 330g とを入れ、攪拌しながら内温が 60 deg C になるまで加熱した。

[photoengraving and printing step] image photoengraving can do planographic printing plate water or suitable aqueous solution as developer by developing.

However, not executing development, it can mount planographic printing original which it heats to image at once in printing press, it just prints even, continuing photoengraving and printing, it can execute with conventional protocol making use of ink and wetting water.

Mounting namely, planographic printing master plate in printing press, when it works printing press, it can remove image-forming layer of portion which it heats with wetting water, ink, or the rubbing.

【0125】

Figure 4 is cross section schematic diagram which shows state of planographic printing plate which is in midst of printing.

As shown in Figure 4, installing planographic printing original in printing press, when the solvent based ink (Ink) with it supplies wetting water (Water) from printing press, all being removed, surface of hydrophilicity support (1) exposes hydrophobic polymer fine particle, hydrophilic polymer and photothermal converting material of unheated part amount (nonimage part) with wetting water (Water).

Because wetting water (Water) deposits in surface of hydrophilicity support (1), it cannot deposit solvent based ink (Ink).

Vis-a-vis this, with heated part (image part), in order to remain with state where hydrophobic domain (21 c) deposits in surface of hydrophilicity support (1), solvent based ink (Ink) deposits in hydrophobic domain (21 c).

【0126】

Furthermore, when printing press (patent 2938398 disclosure statement) which possesses laser exposure device is used, after installing planographic printing original on printing press cylinder, it exposes with laser which is installed in printing press, also (Continuing exposing - printing, it treats) thing which after that attaches wetting water or ink and develops on board is possible.

【0127】

[Working Example(s)]

[Working Example 1]

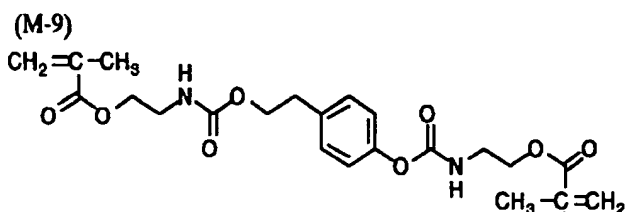
While in (Manufacturing hydrophobic polymer fine particle) condenser and 500 ml round-bottom flask of three mouths which have the mixer, inserting 30 weight % aqueous solution 2.1g and distilled water 330g of sodium dodecyl sulfate, agitating until internal temperature becomes 60 deg C, it heated.

60 deg C に温度を安定させ、窒素気流下、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 0.18g を蒸留水 6g に溶解した水溶液を加えた。

次に、下記のモノマー(M-9) 7.9g を、メチルメタクリレート 34.0g に溶解した溶液を、流量 0.26ml/分で攪拌および加熱しながら約 3 時間かけて滴下した。

[0128]

[化 68]



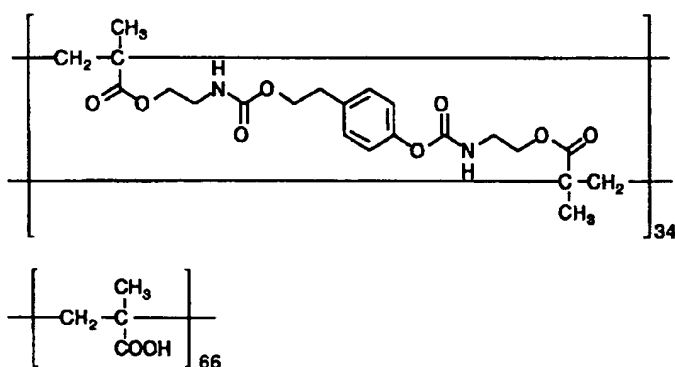
[0129]

滴下終了後、さらにペルオキシ二硫酸アンモニウム 0.18g を蒸留水 7g に溶解した水溶液を加え、続けて 3 時間加熱攪拌を続け、下記の疎水性ポリマー(P-1)からなる微粒子の分散液(固形分濃度:約 11 質量%)を得た。

[0130]

[化 69]

(P-1)



[0131]

(アルミニウム支持体の作製)JIS-A-1050 に従う厚さ 0.24mm のアルミニウム板に、平均粒径が約 2.1 μm のパミストンと水との懸濁液を供給しながら、回転ナイロンブラシを用いてアルミニウ

Stabilizing temperature in 60 deg C, under nitrogen stream, it added aqueous solution which melts ammonium peroxodisulfate 0.18g in distilled water 6g.

While next, below-mentioned monomer (M-9) with flow 0.26ml per minute agitating and heating solution which melts 7.9 g, in methyl methacrylate 34.0g and, approximately 3 hours applying, it dripped.

[0128]

[Chemical Formula 68]

[0129]

Continuing after end of dropping addition, furthermore including aqueous solution which melts ammonium peroxodisulfate 0.18g in distilled water 7g, it continued 3 hours heating and stirring, it acquired the dispersion (solid component concentration: approximately 11 mass %) of fine particle which consists of below-mentioned hydrophobic polymer (P-1).

[0130]

[Chemical Formula 69]

[0131]

While average particle diameter supplying [pamisuton] with suspension of water of approximately 2.1 μm to aluminum plate of thickness 0.24mm which you follow (Production of aluminum support) JIS-A-1050, aluminum plate

ム板をブラシグレイニング処理した。

ブラシグレイニング処理の第1ブラシは、毛長が100mm、毛径が0.95mm、植毛密度が70本/cm<sup>2</sup>であった。

第2ブラシは、毛長が80mm、毛径が0.295mm、植毛密度が670本/cm<sup>2</sup>であった。

また、ブラシロールの回転数は、いずれのブラシも、250rpmに設定した。

アルミニウム板は、よく水洗した後、60 deg Cの10質量%水酸化ナトリウム水溶液中に25秒間浸漬してエッチング処理を施した。

流水で水洗した後、20質量%硝酸水溶液中で中和洗浄して、さらに水洗した。

【0132】

次に、VA=12.7Vの条件の正弦波電流を用い、1質量%硝酸水溶液中で160クローン/dm<sup>2</sup>の電気量で電界粗面化処理を行った。

アルミニウム板の表面粗さを測定機(Surfest501、Mitutoyo(株)製)を用いて測定したところ、中心線表面粗さ(Ra)が0.79μmであった。

アルミニウム板を40 deg Cの1質量%水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬した後、60 deg Cの30質量%硫酸水溶液中に浸漬し40秒間デスマット処理した。

その後、20質量%硫酸水溶液中で、電流密度が2A/dm<sup>2</sup>の直流電流により、酸化皮膜量が1.6g/m<sup>2</sup>となるように陽極酸化し、アルミニウム支持体を作製した。

【0133】

(下塗り層の形成)アルミニウム支持体表面に、下記の組成の下塗り層塗布液を塗布し、80 deg Cで30秒間乾燥して、下塗り層を形成した。

下塗り層の乾燥塗布量は、10g/m<sup>2</sup>であった。

【0134】

下塗り層塗布液組成

Lower coating undercoating coating solution

[burashigureinningu] was treated making use of rotary nylon brush.

As for first brush of [burashigureinningu] treatment, wool length 100 mm, wool diameters 0.95 mm, bristle density were 70/cm<sup>2</sup>.

As for second brush, wool length 80 mm, wool diameters 0.295 mm, bristle density were 670/cm<sup>2</sup>.

In addition, rotation rate of brush roll, set each brush, to 250 rpm.

aluminum plate after water wash doing well, 25 second soaking in 10 mass %sodium hydroxide water solution of 60 deg C, administered etching treatment.

With running water water wash after doing, neutralizing washing in 20 mass %nitric acid aqueous solution, furthermore water wash it did.

【0132】

Next, in 1 mass %nitric acid aqueous solution electric field surface roughening was done with amount of electricity of 160 clone/dm<sup>2</sup> making use of sine wave shape current of condition of VA =12.7V.

When surface roughness of aluminum plate was measured making use of instrument (Surfest501, Mitutoyo Ltd. make), center line surface roughness (Ra) was 0.79μm.

In 1 mass %sodium hydroxide water solution of 40 deg C 30 second after soaking, it soaked aluminum plate in 30 mass %sulfuric acid water solution of 60 deg C and 40 second [desumatto] treated.

After that, in order in 20 mass %sulfuric acid water solution, current density for oxide film quantity to become 1.6 g/m<sup>2</sup> depending upon direct current of 2 A/dm<sup>2</sup>, anodizing it did, produced aluminum support.

【0133】

In (Formation of undercoating) aluminum support surface, application it did undercoating coating solution of below-mentioned composition, 30 second dried with 80 deg C, formed undercoating.

amount of dry coating of undercoating was 10 g/m<sup>2</sup>.

【0134】

$\beta$ -アラニン 0.10g
:be - [aranin] 0.0.1
メタノール 40g
[metanooru] 40 g
純水 60g
Pure water 60 g

【0135】

(画像記録層の形成)下記の組成からなる画像記録層塗布液を調製した。

【0135】

image recording layer coating solution which consists of (Formation of image recording layer) below-mentioned composition was manufactured.

【0136】

画像記録層塗布液組成

【0136】

Picture image recording cloth coating solution
ポリアクリル酸の10質量%水溶液 0.2g
[poriakuriru] jp9 jp11 10 mass mass % aqueous solution 0.2 g
染料(IR-11)の5質量%水溶液 0.4g
5 mass mass % aqueous solution 0.4 g of dye dye R IR - )
疎水性ポリマー(P-1)からなる微粒子の分散液 1.6g
Particulates fine particle scattering dispersion 1.6 g which consists of the hydrophobic hydrophobic polymer -1-

【0137】

画像記録層塗布液を、アルミニウム支持体の下塗り層の上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、40 deg Cで40分間乾燥して、画像記録層を形成した。

【0137】

On undercoating of aluminum support, application it did image recording layer coating solution, making use of wire bar, 40 minute dried with 40 deg C, formed image recording layer.

画像記録層の厚さは、1.0  $\mu$ mであった。

thickness of image recording layer was 1.0;  $\mu$ m.

このようにして、平版印刷原版を製造した。

this way, planographic printing original was produced.

【0138】

(製版、印刷および評価)作製した平版印刷原版に、波長 830nm の赤外線 LD レーザー(ビーム径:28  $\mu$ m)を照射し、コンピュータのデジタル信号に基づく画像に対応する走査露光を行った。

【0138】

(photoengraving, printing and evaluation) infrared light LD laser (beam diameter :28;  $\mu$ m) of wavelength 830nm was irradiated to planographic printing original which is produced, scanning light exposure which corresponds to image which is based on digital signal of computer was done.



これを現像せずに、印刷機(ハイデル SOR-M)に取り付け、20000 枚の印刷を行った。

得られた印刷物について、感応評価を行ったところ、全ての印刷物において、インク着肉性が良好であり、インクかすれのない鮮明な画像が得られた。

また、非画像部にも汚れの発生が認められなかった。

【0139】

### [实施例 2]

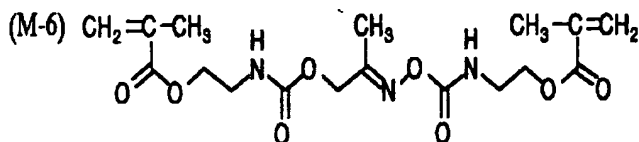
(疎水性ポリマー微粒子の調製)コンデンサーと攪拌機とを備えた三口の 500ml 丸底フラスコに、ドデシル硫酸ナトリウムの 30 重量%水溶液 2.1g と蒸留水 330g とを入れ、攪拌しながら内温が 60 deg C になるまで加熱した。

60 deg C に温度を安定させ、窒素気流下、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 0.18g を蒸留水 6g に溶解した水溶液を加えた。

次に、下記のモノマー(M-6)7.2g を、メチルメタクリレート 34g に溶解した溶液を、流量 0.26ml/分で攪拌および加熱しながら約 3 時間かけて滴下した。

【0140】

【化 70】



【0141】

滴下終了後、さらにペルオキソ二硫酸アンモニウム 0.18g を蒸留水 7g に溶解した水溶液を加え、続けて 3 時間加熱攪拌を続け、下記の疎水性ポリマー(P-2)からなる微粒子の分散液(固形分濃度:約 11 質量%)を得た。

【0142】

【化 71】

Without developing this, you installed in printing press  
( [haideru ] SOR-M ), printed 20000.

When response evaluation was done concerning printed matter which it acquires, ink fixing property being satisfactory in all printed matter, vivid image which does not have ink blur acquired.

In addition, occurrence of soiling could not recognize to either nonimage part .

[0139]

[ Working Example 2 ]

While in (Manufacturing hydrophobic polymer fine particle ) condenser and 500 ml round-bottom flask of three mouths which have the mixer , inserting 30 weight %aqueous solution 2.1g and distilled water 330g of sodium dodecyl sulfate , agitating until internal temperature becomes 60 deg C, it heated.

Stabilizing temperature in 60 deg C, under nitrogen stream , it added aqueous solution which melts ammonium peroxidisulfate 0.1 g in distilled water 6g.

While next, below-mentioned monomer (M-6 ) with flow 0.26ml per minute agitating and heating solution which melts 7.2 g, in methyl methacrylate 34g and, approximately 3 hours applying, it dripped.

[0140]

[Chemical Formula 70]

[0141]

Continuing after end of dropping addition, furthermore including aqueous solution which melts ammonium peroxodisulfate 0.1 g in distilled water 7g. it continued 3 hours heating and stirring, it acquired the dispersion (solid component concentration: approximately 11 mass %) of fine particle which consists of below-mentioned hydrophobic polymer (P-2).

[0142]

[Chemical Formula 71]



径:28  $\mu$  m)を照射し、コンピュータのデジタル信号に基づく画像に対応する走査露光を行った。

これを現像せずに、印刷機(ハイドル SOR-M)に取り付け、20000 枚の印刷を行った。

得られた印刷物について、感応評価を行ったところ、印刷の後半で画像部分にかすれが認められた。

また、印刷初期には非画像部が十分に除去されず、汚れが発生した。

【0147】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、複雑なリスフィルムを介した画像露光を必要とせずに、湿式現像処理を行わずに、インク着肉性が良好でありインクかすれない鮮明な画像部と、汚れの発生が認められない非画像部からなる印刷物が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

好ましい平版印刷原版の基本構成を示す断面模式図である。

##### 【図2】

レーザーによる平版印刷原版の画像状加熱を示す断面模式図である。

##### 【図3】

画像状加熱後の平版印刷原版の状態を示す断面模式図である。

##### 【図4】

印刷中の平版印刷版の状態を示す断面模式図である。

#### 【符号の説明】

1

親水性支持体

2

画像形成層

21

疎水性ポリマー微粒子

21a

疎水性領域

was irradiated to planographic printing original which is produced, scanning light exposure which corresponds to image which is based on digital signal of computer was done.

Without developing this, you installed in printing press ( [haideru ] SOR-M ), printed 20000.

When response evaluation was done concerning printed matter which it acquires, with last half of printing it could recognize blur in image portion .

In addition, nonimage part was not removed by satisfactory to printing initial stage , soiling occurred.

【0147】

#### [Effects of the Invention]

According to this invention , it is through complex resist film necessity do, without treating image exposure , wet development , ink fixing property being satisfactory, printed matter which consists of nonimage part where it cannot recognize occurrence of vivid image part and soiling which do not have ink blur is acquired.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

##### [Figure 1]

It is a cross section schematic diagram which shows basic constitution of desirable planographic printing original .

##### [Figure 2]

It is a cross section schematic diagram which shows image heating of planographic printing original with laser .

##### [Figure 3]

It is a cross section schematic diagram which shows state of planographic printing original after image heating.

##### [Figure 4]

It is a cross section schematic diagram which shows state of planographic printing plate which is in midst of printing.

#### [Explanation of Symbols in Drawings]

1

hydrophilicity support

2

image-forming layer

21

hydrophobic polymer fine particle

21a

hydrophobic domain

21b

非画像部の疎水性ポリマー微粒子

21b

hydrophobic polymer fine particle of nonimage part

21c

残存した疎水性領域

21c

hydrophobic domain which remains

22

親水性ポリマー

22

hydrophilic polymer

23

光熱変換剤

23

photothermal conversion agent

Heat

heat

熱エネルギー

thermal energy

Ink

Ink

油性インク

solvent based ink

Laser

laser

レーザー

laser

Water

Water

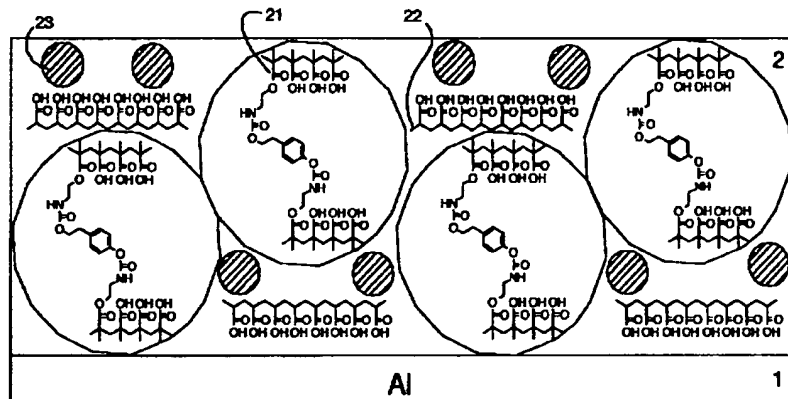
湿し水

wetting water

## Drawings

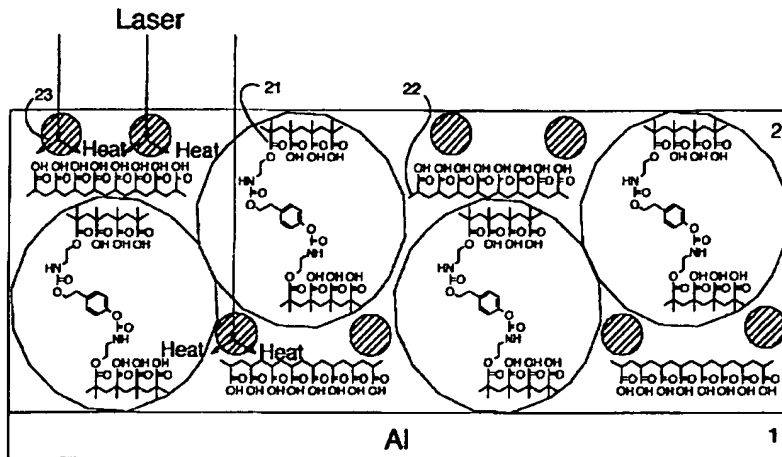
【図1】

[Figure 1]



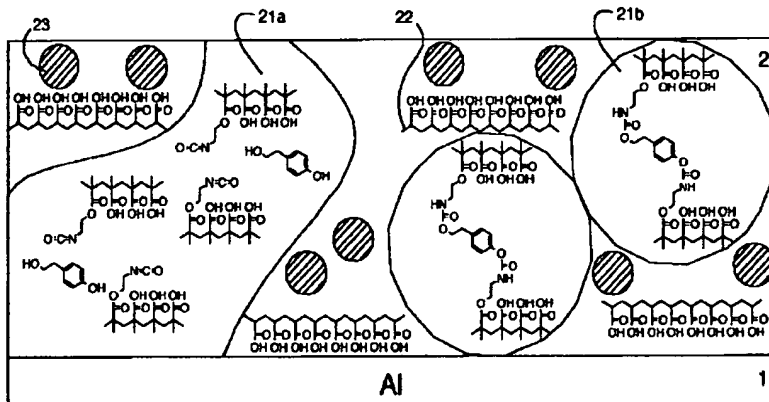
【図2】

[Figure 2]



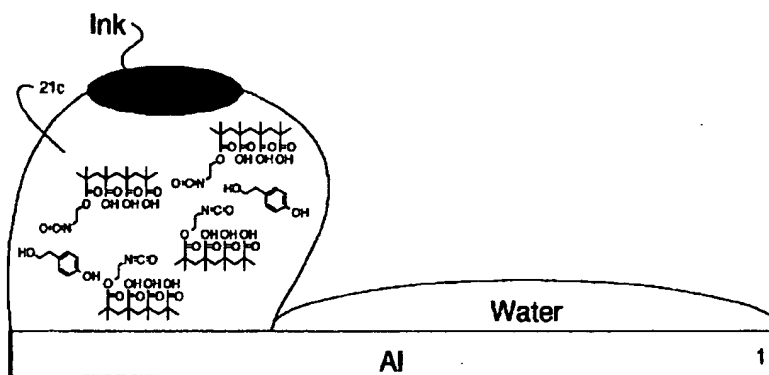
【図3】

[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**